Libros de Cátedra

Tópicos de Química y Fisicoquímica Ambiental

Agua, atmósfera y suelo, transferencia entre compartimientos y transformaciones

M. Agustina Etchegoyen, Damián Marino
y Alberto L. Capparelli

FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS

e
exactas

edulp
EDITORIAL DE LA UNLP

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

TÓPICOS DE QUÍMICA Y FISICOQUÍMICA AMBIENTAL

AGUA, ATMÓSFERA Y SUELO, TRANSFERENCIA
ENTRE COMPARTIMIENTOS Y TRANSFORMACIONES

M. Agustina Etchegoyen
Damián Marino
Alberto L. Capparelli

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

EDITORIAL DE LA UNLP

*Este texto está dedicado a la memoria de la Dra. Alicia Estela (*Nina*) Ronco (1945-2016), a los docentes - investigadores, graduados y estudiantes que con su apoyo constante contribuyeron a consolidar la química ambiental en el ámbito de nuestra Facultad.*

Prefacio

El presente texto cubre los aspectos fundamentales de distintos cursos básicos en Química Ambiental, Introducción a las Ciencias Ambientales y Fisicoquímica Ambiental para estudiantes de Ciencias Exactas (Química y Tecnología Ambiental, Química, Bioquímica, Biotecnología y Farmacia), Ingeniería Química y Ciencias afines.

Si bien existen textos de carácter general y específicos, el que se propone aquí es una condensación de diversos temas de interés para estudiantes vinculados con la química ambiental que está basado en la experiencia docente alcanzada por los autores en el ámbito de la UNLP y en el exterior, en estas áreas de las ciencias química y ambientales.

El libro, como tal, cubre aspectos básicos y aplicados de la Química y Fisicoquímica general, tratando de orientar al estudiante en aquellos temas que presentan mayores dificultades en la comprensión de los conceptos que se enseñan como parte de los cursos básicos e introductorios de Química Ambiental y de Fisicoquímica Ambiental.

El texto se sustenta sobre tres aspectos centrales: la descripción macroscópica de los fenómenos, el establecimiento de correlaciones entre los fenómenos observados, así como la formulación de hipótesis, modelos y teorías para explicar los hechos experimentales. Se busca mostrar las limitaciones implícitas en los modelos, con el fin de establecer una dinámica entre lo que se observa y lo que se pretende describir en términos de los mismos.

En el desarrollo de los temas, la ejercitación y la resolución de problemas está incluida explícitamente en el texto, enfatizando los aspectos en los cuales el estudiante presenta sistemáticamente mayores dificultades de comprensión de las ideas centrales.

La fisicoquímica ambiental es un campo que conjuga los principios fundamentales de esta disciplina orientados a las problemáticas ambientales. Por este motivo, se analizarán tanto los aspectos fenomenológicos como moleculares de los contaminantes y sus impactos sobre el ambiente

A diferencia de los textos recomendados en cursos tradicionales de Química Ambiental, el que aquí se propone presenta distintos tópicos con los aspectos provistos por la literatura de los últimos años, con énfasis en la producción de conocimiento generada desde la Universidad Pública; tratando de ofrecer aspectos más detallados que los ofrecidos por otros textos disponibles en estos campos. En efecto, en el presente libro se incluyen las deducciones completas y se explican conceptos que se mencionan en la mayoría de los textos tradicionales sin discusión detallada.

En el desarrollo de los capítulos en que se agrupan los temas, bajo la forma de ejercicios, ejemplos y problemas, se ilustran las ideas que se describen previamente. El número de ejercitaciones y problemas resueltos incluyen gráficos y figuras con las explicaciones correspondientes.

Los distintos temas que se tratan en el texto se sustentan en los conceptos introductorios de Química, de Física General, Matemática, Fisicoquímica Básica y en las Ciencias Ambientales.

La fisicoquímica como disciplina tiene una dinámica de crecimiento y está presente en otros campos de las ciencias, como la biología, bioquímica, las ingenierías, las biomedicinas para mencionar algunas de ellas.

Se ha buscado mantener un sistema combinado de unidades recomendadas por el sistema internacional y el empleado en forma cotidiana en el lenguaje técnico.

En este contexto se analizarán los siguientes aspectos: Química y ambiente. Impacto de la química y las tecnologías asociadas sobre el ambiente. La química y la fisicoquímica como fuente para la reducción de la contaminación de origen antrópico. Nuevas tendencias en las ciencias químicas. Química y fisicoquímica de aguas, atmósfera y suelos. Fenómenos de transporte en gases, líquidos, soluciones de electrolitos. Reactividad química. Bases para la predicción de propiedades moleculares. QSAR/QSPR. Fisicoquímica de la atmósfera: Termodinámica y cinética de reacciones de interés. Transformación química de contaminantes primarios en secundarios. Procesos fotoquímicos primarios. Fisicoquímica de sistemas acuosos: Equilibrios homogéneos y heterogéneos. Reacciones y cinética química. Fisicoquímica de superficies. Procesos en interfases sólido-gas y sólido-líquido. Correlaciones, ecuaciones de Pankow. Transferencia entre compartimientos y las bases moleculares de dichos fenómenos. Nanociencias

El texto se plantea en capítulos que cubren los siguientes aspectos:

En el capítulo 1 se destacan los aspectos del impacto de la Química sobre la sociedad en general. En el capítulo 2 se analizan la química y fisicoquímica de agua y de aguas de mar. En el capítulo 3 y 4 se analizan los procesos fundamentales físicos y químicos en la atmósfera y el impacto de los aerosoles sobre la misma. En el capítulo 5 se describen las propiedades de los distintos tipos de suelos tanto desde el punto de vista químico como fisicoquímico y de las técnicas empleadas para su estudio. En el Capítulo 6 se encaran los aspectos de la fisicoquímica de superficies aplicados a los fenómenos de adsorción, cuyo conocimiento es relevante para la comprensión de mecanismos de transferencia entre compartimientos ambientales, que se desarrolla con detalle en el Capítulo 7. Los tratamientos modernos para la eliminación de contaminantes se tratan en el Capítulo 8. En el capítulo 9 se discuten los modelos para comprender los mecanismos de dispersión de contaminantes en la atmósfera y de las bases de los tratamientos cinéticos para la evolución especies de origen antrópicas para evaluar su dependencia temporal en ambientes urbanos. Finalmente, en el capítulo 10 se analizan los aportes de las nanociencias, desde una perspectiva crítica abarcando tanto los aspectos beneficiosos como el impacto ambiental de los nanomateriales.

Finalmente, en el texto se han empleado básicamente las unidades recomendadas por el sistema internacional (SI), combinando también aquéllas que son de uso frecuente en el lenguaje técnico. En estos casos, se indican las equivalencias correspondientes con las recomendadas por el SI.

Agradecimientos

Muchas personas han contribuido e incentivado para abocarnos a la elaboración de un texto de estas características que tiene como antecedentes el material docente preparado como parte de los cursos de Química Ambiental y Fisicoquímica Ambiental que se dictan para los alumnos de las carreras de la Licenciatura de Química y de la Licenciatura en Química y Tecnología Ambiental. A esto debe sumarse la experiencia de los docentes en los cursos de Fisicoquímica e Introducción a las Ciencias Ambientales, apoyados por las actividades de investigación en estas disciplinas con una fuerte orientación a los problemas ambientales.

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a los estudiantes de grado, posgrado, docentes e investigadores en los campos cubiertos y tratados en este texto.

Un especial agradecimiento a los estudiantes que apoyaron nuestro proyecto y que, por sus aportes en todos estos años han contribuido a mejorar nuestros enfoques en las ciencias ambientales.

Asimismo, agradecemos a las autoridades de la UNLP por habernos permitido concretar este trabajo. Deseamos expresar nuestro especial agradecimiento a todo el cuerpo de docentes e investigación de la Facultad de Ciencias Exactas que han contribuido a nuestra formación en este importante campo de la química.

Un recuerdo especial a la Dra. Alicia E. "Nina" Ronco, una entusiasta docente e investigadora que con su gran capacidad y dedicación supo transmitir y contagiar su pasión por el cuidado del ambiente, a través de su enérgica personalidad, su infinita curiosidad y su calidez humana, y cuyo trabajo constante permitió consolidar la carrera de la Licenciatura en Química y Tecnología Ambiental en el ámbito de la UNLP.

La Plata, diciembre de 2018

Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

(…) we have allowed these chemicals to be used with little or no advance investigation of their effect on soil, water, wildlife, and man himself.

RACHEL L. CARSON. Silent Spring (1962)

(…) hemos permitido que estos (compuestos) químicos se usen con poca o ninguna investigación previa sobre su efecto en el suelo, el agua, la vida silvestre y el hombre mismo.

RACHEL L. CARSON. Primavera Silenciosa (1962)

Índice

Introducción

El objetivo de este texto es la de cubrir distintos aspectos químicos y fisicoquímicos de los procesos y los mecanismos de distribución de sustancias naturales y de origen antrópico entre distintos compartimientos ambientales, así como los factores moleculares que operan en estos procesos, de las transformaciones químicas y físicas que sufren las sustancias en el ambiente y del impacto las alteraciones generadas en el ambiente y sobre los seres vivos en particular.

El ambiente es un reactor muy complejo, donde los distintos procesos que tienen en su seno permiten el desarrollo y evolución de seres vivos, desde formas simples, como bacterias hasta mamíferos. Consecuentemente, las alteraciones que se introducen en el ambiente, en períodos de tiempo mucho menores que los propios de la evolución, tienen un efecto importante sobre la biota.

En los últimos 200 años, las distintas sociedades, como resultado de sus necesidades, introdujeron cambios profundos en la explotación de los recursos naturales los cuales fueron acompañados con desarrollos científico-tecnológicos para satisfacerlas.

Los requerimientos del mercado, de la sociedad moderna y de los procesos productivos conducen a la síntesis de nuevos compuestos químicos, para muchos de los cuales no se conoce su impacto directo así como las posibles transformaciones que puedan experimentar una vez volcados al ambiente.

La Química es una ciencia central. La sociedad moderna se ha visto beneficiada en muchos aspectos por los desarrollos alcanzados en el campo de esta disciplina cuando se orienta a aumentar la eficiencia en los cultivos, desarrollar nuevas fuentes de energías, sintetizar nuevas sustancias y materiales para las industrias farmacéuticas, de la construcción, etc.

La evaluación del impacto siempre ha estado desfasada en el tiempo, a veces por décadas, si se le compara con la velocidad a la que se producen, ingresan y adaptan tanto a la vida diaria como a la actividad productiva en todas sus modalidades y facetas (DDT, CFC, etc). Un nuevo compuesto, que se presenta como un beneficio en un momento dado puede convertirse en un gran problema a largo plazo. Ejemplos de este tipo abundan en la literatura.

En el siglo XX, el empleo de combustibles fósiles para la producción de naftas requeridas por la creciente industria automotriz se enfrentó con un problema relacionado con los motores

de combustión interna, ya que la nafta no alcanzaba a quemarse completamente en el ciclo del desplazamiento del pistón en los cilindros. Este problema fue resuelto al reconocerse que compuestos organometálicos de plomo favorecían la combustión completa. Así, se introdujo en el mercado el tetraetilplomo [$Pb(C_2H_5)_4$] como aditivo de las naftas. Durante décadas, toneladas de plomo fueron expulsadas con los gases de combustión -CO_2 y H_2O principalmente-, contribuyendo a contaminar la atmósfera y al ser incorporadas en el cuerpo humano afecta su sistema nervioso y cardíaco con severas consecuencias en la salud humana. Este desarrollo se debió a la capacidad de innovación e invención del Ing. Thomas Midgley (EE.UU, 1889-1944). El Ing. Midgley, a pesar de ser afectado por el tetraetilplomo nunca reconoció públicamente los efectos nocivos de esta sustancia.

Al mismo T. Midgley se debe el desarrollo e introducción del clorofluorocarbonos (CFC) o freones en la industria de la refrigeración y que fueron también empleados en la industria farmacéutica y cosmética en inhaladores y/o propulsores en sprays. Los CFC, a diferencia del tetraetilplomo, no tienen efectos sobre la salud humana. Los mismos se transformaron en una de las fuentes más significativas para interactuar con el ciclo natural del ozono (O_3) y al ingresar a la alta atmósfera experimentan procesos de fotodisociación generando átomos (radicales) de cloro, especie altamente reactiva que interfiere químicamente en el ciclo del O_3 convirtiéndose en una de las especies reactivas asociada con la generación del conocido agujero o adelgazamiento de ozono (Fig. I.1).

La capa de O_3 es una región de la estratósfera, esta especie actúa como un filtro natural para los rayos UV de longitud de onda (λ) menores a 320 nm. De esta manera, el O_3 amortigua la cantidad de esta radiación en condiciones de alcanzar la superficie terrestre. La radiación electromagnética de λ < 320 es capaz de interactuar con el DNA de las células y ser una fuente potencial para generar cáncer, particularmente cáncer de piel. Los CFC se emplearon durante varias décadas en la industria de la refrigeración y, curiosamente, fueron introducidos para reemplazar otros gases de refrigeración tóxicos para los seres vivos. Al ser incorporados a la atmósfera, los CFC son transportados a las capas superiores de la atmósfera por la acción de los vientos y de los procesos de difusión. Por su inercia química, los freones tienen un tiempo de residencia muy largo, entre 50 y 100 años, de manera que al alcanzar la estratósfera pueden interactuar con las radiaciones ionizantes que llegan del espacio exterior.

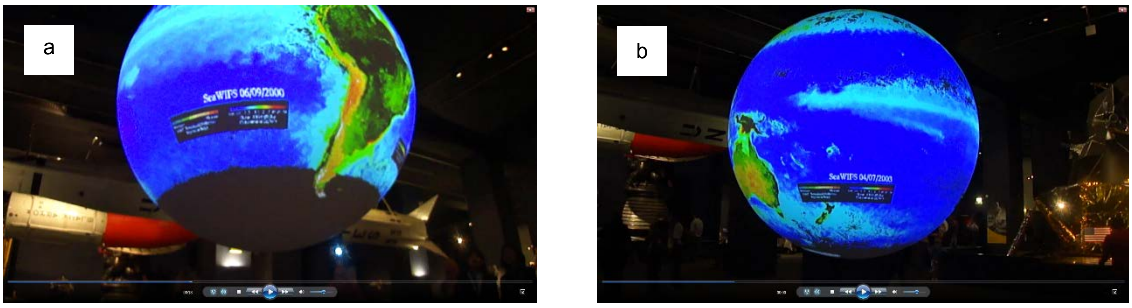


Fig. I.1: Imágenes de la evolución del agujero de ozono en el hemisferio sur en los meses de (a) setiembre de 2000 (b) julio 2003. Fotos del autor A.L.C tomadas en el British Museum of Science and Technology. La región ennegrecida describe la extensión del agujero de ozono registrada en esos meses.

Por los riesgos que presentan, los producción de freones con fines industriales fueron prohibidos por el Protocolo de Montreal en el año 2010. La medida fue adoptada por muchos países, pero muchas industrias son renuentes, por razones de eficiencia, a aceptar el reemplazo de freones por otros refrigerantes ecológicamente compatibles con el ambiente.

La necesidad de incrementar la producción de alimentos para una población creciente, ha impulsado una serie de medidas tecnológicas, entre ellas, el desarrollo de biocidas (insecticidas, herbicidas, fungicidas, etc.) los cuales, si bien al principio se muestran como adecuados para combatir las plagas que disminuyen los rendimientos de los cultivos, no han contribuido a paliar los problemas para los cuales fueron sintetizados, y en numerosos casos terminaron siendo dañinos para la salud de los sistemas naturales con consecuencias socioeconómicas. Entre estos pueden mencionarse el 1,1,1-tricloro-2-2-di(4-clorofenil)etano, también conocido como dicloro-difenil-tricloretano (DDT).

El DDT fue sintetizado en 1874, pero sus efectos como insecticida fueron observados en 1939. El DDT fue rápidamente incorporado en el sistema productivo y sanitario, ya que además de eliminar distintos tipos de plagas en la agricultura, tuvo un éxito enorme en combatir enfermedades endémicas transmitidas por mosquitos, tales como el paludismo, la fiebre amarilla, la tifoidea entre otras. Este éxito no estuvo disociado del desarrollo de la 2da Guerra Mundial, pues por los escenarios donde se desarrollaron muchas de las acciones militares, era necesario combatir las enfermedades endémicas existentes.

Después de la guerra, se incrementó el empleo del DDT para incrementar la productividad en el campo y combatir las enfermedades, llegando a comercializándose bajo la forma pinturas con insecticidas como aditivos, papel para empapelar paredes de ambientes cerrados, etc. Como dato estadístico, la producción de DDT en EE.UU. creció desde unas 4000 toneladas en 1944 hasta cerca de 82000 toneladas en 1963, esto es unas veinte veces en casi 2 décadas.

El efecto del DDT sobra la biota fue mucho más amplio de la esperada, ya que si bien permitían disminuir o destruir aquellas plagas que afectaban directamente la agricultura o a los vectores de enfermedades, como los mosquitos, aquellas plagas que eran refractarias a este compuesto sobrevivían contribuyendo a la aparición de enfermedades emergentes.

Hacia fines de 1960, gracias a la actividad de la bióloga y zoóloga, Rachel L. Carson (1907-1964), la opinión pública reaccionó contra la incorporación masiva de estos compuestos por los daños irreversibles producidos en el ambiente. En su libro “Silent Spring” *(“Primavera Silcenciosa”*), un texto clásico en el campo de la ciencias ambientales, publicado en 1962 por la editorial Houghton Mifflin, la autora puso de relieve los efectos nocivos de los plaguicidas en el ambiente, dando un puntapié fundamental a los movimientos ambientalistas. Este texto ha sido reconocido por la American Chemical Society (ACS), como un texto de cabecera en las acciones vinculadas con las ciencias ambientales modernas.

El papel jugado por Carson puso de relieve la relación entre los humanos y el ambiente natural, preocupándose de los efectos de la actividad científica en el ambiente inducidas por los sectores gubernamentales y de la industria sin conocimiento de las implicancias que surgen de sus decisiones.

Las ideas que impulsaban a Carson no implicaban la eliminación lisa y llana de compuestos químicos en la actividad industrial, sino que la introducción de plaguicidas requerían de estudios muy cuidadosos que debían ir asociadas con procedimientos alternativos seguros para el ambiente. Para mayores detalles del reconocimiento del trabajo y la actitud ética de Raquel Carson a las ciencias ambientales, puede consultarse el sitio de la ACS http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/rachel-carson-silent-spring.html. En la Fig. I.2 se presenta la carátula del documento de reconocimiento de la ACS a la contribución de R. Carson por sus contribuciones en beneficio de la sociedad.

En el caso del DDT, estos daños eran más prolongados por el tiempo de residencia de este compuesto en el ambiente, del orden de los 20 años. Si bien el DDT es insoluble en aguas, su alto tiempo de residencia en el ambiente permitió la difusión del compuesto a escala global, pudiendo detectarse su presencia en el regiones polares. El DDT, que es soluble en grasas, se aplicó en cuerpos de aguas en forma indiscriminada, incorporándose en el sistema trófico de peces y aves que se alimentaban de aquellos. En algunas especies de aves rapaces, el espesor de la cáscara de los huevos fecundados se redujo disminuyendo el nacimiento de depredadores naturales, afectando el control y balance natural entre las especies.

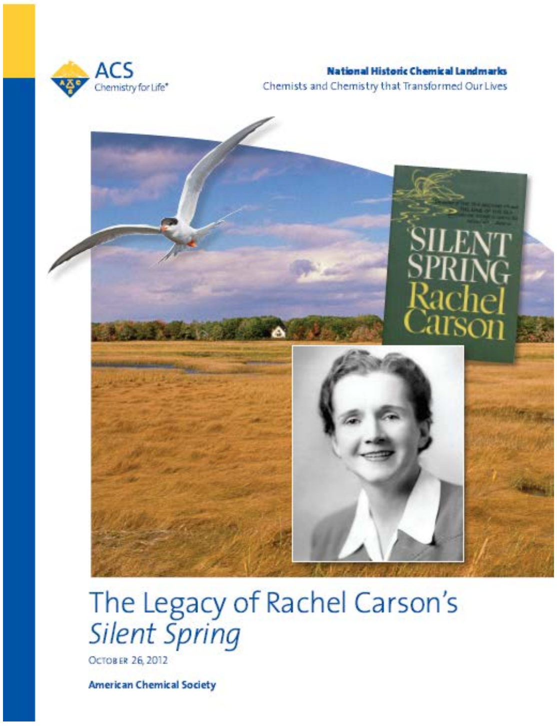


Fig. I.2: Carátula del documento en homenaje de la Dra. R. Carson realizada por la ACS. Para más detalles consultar https://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/whatischemistry/landmarks/rachel-carson-silent-spring/rachel-carsons-silent-spring-historical-resource.pdf

La Agencia de Protección Ambiental norteamericana (Environmental Protection Agency, EPA) prohibió su empleo en el año 1972 por los efectos nocivos del DDT en el ambiente. En condiciones controladas se continúa aplicando para combatir la malaria.

Es indiscutible la contribución de la química en la mejora de los estándares de vida en la sociedad moderna (J. Clark, Editor del Journal of Green Chemistry (**1**(1999), 1), sin embargo los ejemplos previos muestran que a pesar de la inmensa importancia de la Química como disciplina, se hace necesario reflexionar de manera amplia sobre los impactos socioambientales de las innovaciones científico-tecnológicas al ser incorporadas en la sociedad y su desarrollo. La comprensión de estos impactos requieren de una significativa mejora de los procesos educativos en todos los niveles y de comunicación.

El desarrollo de la química en los últimos 100 años ha jugado un papel importante para producir cambios cuantitativos y mejoras superlativas en las condiciones de vida de la especie humana. Los nuevos materiales para la industria del vestido abarataron los costos de producción permitiendo que una mayor cantidad de la población (urbana y rural) accedan a prendas más confortables para la vida cotidiana, acceder a una diversificación en la dieta alimentaria que contemple la salud del consumidor, o nuevos fármacos para combatir distintos tipos de enfermedades, entre muchos otros ejemplos que se podrían indicar.

La fisicoquímica ambiental es un campo que conjuga los principios fundamentales de esta disciplina pero orientados a los problemas ambientales. En el análisis fisicoquímico se incorporan los aspectos fenomenológicos como moleculares de los nuevos materiales y contaminantes así como su impacto sobre el ambiente y se pueden establecer las bases de correlaciones entre propiedades y la predicción de otras.

La incorporación de tecnologías modernas ecocompatibles o amigables con el ambiente, así como nuevos procesos de remediación es en sí mismo un desafío constante para la actividad científica básica como aplicada.

En el campo de la química se están generando nuevas áreas de desarrollo, que se integran a la *Química Verde* o *Química Sustentable* (N.Sbarbati, Química Sustentable, Editorial de la Universidad Nacional del Litoral) (2004)). Estos avances impactan en la tecnología, que comienzan a acuñar el término de *“Tecnologías Verdes”*.

La química y la fisicoquímica han conducido a introducir cambios en procedimientos y tecnologías en el marco de las nuevas tecnologías. Así, se pueden mencionar, entre otros, nuevas vías de síntesis, incluso para productos tradicionales, desarrollo de nuevos solventes y medios de reacción, en condiciones supercríticas (por ejemplo, agua supercrítica), reacciones en medios iónicos, sustitución creciente de reactivos peligrosos (empleo de ácidos sólidos en lugar de ácidos líquidos altamente corrosivos), empleo de los subproductos de reacción como materia prima en otros procesos tecnológicos, disminución y reducción de residuos generados, procedimientos y tecnologías modernas para la eliminación de contaminantes en aguas, suelos y aire, etc.

La importancia de los estudios orientados a los temas de la química ambiental se pone de relieve por la permanente organización de congresos y eventos especiales que cuentan con el apoyo de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), tal como puede consultarse en el sitio http://www.iupac.org, de la ACS, Society of the Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), entre otras organizaciones, tanto nacionales como internacionales.

CAPÍTULO 1
Química, ambiente y sociedad

1.1 Introducción

Todo lo que nos rodea, sea materiales inertes o biológicos están constituidos por sustancias químicas. Algunos son naturales y otras son sintéticas.

El aire que respiramos es una mezcla de gases de los cuales el N_2 y el O_2 son los más abundantes, donde CO_2, vapor de agua, CH_4, y gases nobles, por ejemplo, se encuentran en menor proporción. También pueden hallarse partículas dispersas de dimensiones microscópicas suspendidas en el aire.

Por su parte, los suelos son sistemas complejos constituidos por sustancias inorgánicas (sales, minerales, sustancias elementales, etc) y orgánicas (como los ácidos húmicos, bacterias), complejos organometálicos, agua y aire. Los cuerpos de agua (ríos, océanos, agua potable) son soluciones de complejidad variable en los que están disueltas sustancias químicas diversas, tanto en número, en grado de complejidad y concentración.

En la Fig. 1.1 se esquematiza los distintos compartimientos y los tipos de procesos químicos y fisicoquímicos que pueden estudiarse.



Fig. 1.1: Interdependencia de compartimientos ambientales y los procesos químicos y fisicoquímicos involucrados. Foto del autor tomada en las Cataratas del Iguazú.

Aire, suelo y aguas conforman compartimientos ambientales en constante interacción, de manera que lo que afecte la composición de uno de ellos se transfiere tarde o temprano a los otros, y puede ser causa de potenciales o concretos problemas para la salud de la población.

Las células simples y otros organismos pluricelulares están constituidos por compuestos químicos: agua, ADN, ARN, bases nucleicas, aminoácidos, proteínas (algunas con actividad catalítica, como las enzimas), hidratos de carbono, ácidos grasos, sales entre los compuestos más relevantes. En consecuencia, las células son en sí mismos reactores en los que tienen lugar procesos químicos y fisicoquímicos. Como sistemas, no son independiente de lo que ocurra en su entorno pues entre ellos hay una constante transferencia de energía y de materia esenciales para su propia supervivencia de complejidad variable. En consecuencia, afectando el entorno, los organismos vivos pueden experimentar cambios profundos incluyendo hasta su propia muerte.

En pocas palabras, las distintas poblaciones están expuestas a sustancias químicas de las más diversas categorías, ya sea a través de su ingestión como alimentos, por respiración, ingestión en solución acuosa, absorción a través de la piel, o las paredes celulares, etc.

La cantidad de compuesto ingerido se asocia con la dosis, su efecto con la respuesta y de ese balance establecer cuanto del analito o de los productos de las transformaciones metabólicas que experimente puede potencialmente acumularse en el organismo. Existe una relación entre la respuesta y la dosis. Por lo tanto, es de esperar que si la dosis crece, la respuesta será mayor. Si el compuesto es tóxico, puede producir cambios irreversibles en el sistema metabólico.

Miles de productos químicos son empleados diariamente en cualquiera de los sectores que definen la actividad humana: productos para la vida hogareña, industria farmacéutica, comunicación, computación y en cientos o miles de procesos industriales, que hacen a la generación de empleos, producción de insumos requeridos para la actividad humana, etc.

El volumen de la producción química es muy importante, y la necesidad de satisfacer los requerimientos del mercado y las sociedades modernas en sus distintos niveles conducen a la síntesis de nuevos compuestos químicos. Cientos de toneladas de sustancias químicas son empleadas en numerosos tipos de productos. Los de uso casero incluyen diferentes tipos de detergentes y agentes de limpieza, jabones, en la producción de fármacos, en computadoras personales, etc, así también como en la actividad industrial, etc. Todo estos desarrollos contribuyen a mejorar las condiciones de vida y sanitarias, y además la industria química es una fuente significativa en la generación de empleo y el intercambio comercial entre países.

La oficina de la Unión Europea encargada de la regulación de productos químicos reporta en 2011 más de 140.000 sustancias que reúnen los requisitos de ser comercializados en más

de 1000 toneladas cúbicas por año o que son altamente tóxicos aunque se produzcan en menor volumen (http://echa.europa.eu).

Además la síntesis de nuevos materiales se incrementa anualmente. Para muchos de estos materiales se hace necesario conocer qué tipo de transformaciones pueden experimentar una vez incorporados en alguno de los compartimientos ambientales, ya sea por interacción con otros compuestos presentes en el medio y/o por acción de la luz que llega desde el sol.

La aplicación de sustancias químicas tradicionales como nuevas se extiende en un amplio espectro de actividades y a pesar de todos los beneficios generales que aporta a la economía, comercio y como fuente generadora de trabajo, la contracara muchas veces es el impacto negativo en los ecosistemas y al hombre, por el uso, abuso y mal uso que suele hacerse de estas sustancias. Algunos de estos aspectos se describieron en la Introducción del presente texto. Otros compuestos químicos pueden asociarse con la generación de cáncer.

Un ejemplo importante es la eutrofización de los cuerpos de agua, debido al incremento de sustancias nutritivas en aguas dulces de lagos y embalses que conduce a un exceso en el fitoplancton, ya sea en forma natural y/o de origen antrópico. El proceso de eutrofización puede afectar de manera significativa el uso de los recursos acuáticos para uso para el consumo humano y la actividad agrícola, entre otros. Este proceso, resultante de un aporte no compensado de nutrientes, va asociado con una disminución de la concentración de oxígeno disuelto en las aguas profundas, un crecimiento significativo de algas y de plantas acuáticas.

Los factores naturales de la eutrofización dependen de condiciones climáticas, geológicas, fijación de nitrógeno por organismos, etc. Los de origen antrópico, están asociados con la actividad humana, y ocurren con descargas no controladas de aguas industriales, urbanas, de plantas de tratamiento. Otras, por la erosión que resulta de la deforestación, uso inadecuado y en exceso de fertilizantes, etc. (http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/Eutrofizac.htm)

1.2 La industria química. Un breve panorama de la situación actual

La industria química es uno de los pilares de la economía mundial y sus productos se sumergen profundamente en los distintos aspectos de la vida cotidiana. Es además relevante en las sociedades industrializadas como las emergentes. Del volumen total que esta genera, del orden del 25-30 % se vende o está al alcance de los individuos, mientras que la fracción restante forma parte de la que insume la misma industria para su funcionamiento. Además, los insumos de esta actividad son el agua, aire, minerales y petróleo.

La incorporación de tecnologías modernas ecocompatibles o amigables con el ambiente, así como nuevos procesos de remediación constituyen, en sí mismo, un desafío constante para la actividad científica básica como aplicada. En los últimos años, las necesidades de desarrollo industrial ha impulsado, que las investigaciones en el campo de la ciencia y la tecnología, incluyan la innovación. Es fácil observar que tanto en Argentina como en los países del MERCOSUR y sus asociados, los ministerios o agencias de ciencia y tecnología

han incorporado en su designación la palabra innovación. Así en Argentina, el organismo correspondiente se denomina Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva, (MINCyT). en Brasil se le reconoce como Ministêrio de Ciencia, Tecnología e Inovaçao (MCTI), etc.

La producción de sustancias químicas abarca un amplio grupo de compuestos, pueden agruparse en tres categorías (I) como base para otros procesos, cuya producción excede en varios millones de toneladas anuales, (II) especialidades química, que se producen en menor cantidad pero de alto costo y (III) para consumo público.

De los agrupados en la categoría I, su producción es del orden del 60 % del total y abarca a derivados de la actividades relacionadas con la petroquímica, carbón y la biomasa (≈25%), polímeros (≈25%) y derivados inorgánicos (≈10%). El volumen de los compuestos agrupados en la categoría II es aproximadamente del 25% y el correspondiente a la categoría III asciende a un 25%. Valores precisos para estos guarismos pueden hallarse en *Facts and Figures 2011, CEFIC; 2011 Guide to the Business of Chemistry, American Chemistry Council.* Las sustancias en la categoría I no necesariamente provienen de una única fuente. Por ejemplo, el metanol puede obtenerse a partir de carbón y de la biomasa antes que de la industria petroquímica convencional. En general, estas sustancias son insumos para otras industrias y recién en la etapa final de los procesos a los que se someten, recién están en condiciones para llegar al consumidor general. Por ejemplo, a partir del ácido acético se puede, a través de reacciones de esterificación, formar ésteres varios, que pueden emplearse en la industria de pinturas para uso por parte del consumidor. En la industria moderna, las instalaciones pueden emplear sus propios productos como intermediarios en la obtención de otras sustancias con una mayor eficiencia energética y de recursos. Por ejemplo, a partir de gas natural se puede obtener amoníaco, que en parte se puede usar para generar ácido nítrico, que dentro de la misma planta se pueden transformar en fertilizantes para su empleo en la agricultura (http: //www.essentialchemicalindustry.org/the-chemical-industry). Entre los insumos inorgánicos, se incluyen el cloro, hidróxido de sodio, fosfatos, etc.

En la categoría II podrían incluirse sustancias como las pinturas, tintes, colorantes y pigmentos entre otros, lo que son empleadas en la industria textil, del papel y otros procesos industriales.

Finalmente en la categoría III, sustancias como detergentes, jabones, perfumes, etc son vendidos directamente al público. En general, los desarrollos modernos buscan que estas sustancias sean seguras para el ambiente, por lo que hay mucha trabajo de investigación básico puesto en este grupo de sustancias.

La volumen de la actividad de la industria química varía de región en región. En 2001, las ventas de sustancias químicas ascendieron a 1830 millones de dólares, mientras que en 2011 alcanzó a 3.567 millones en la misma unidad monetaria. En la Fig. 1.2 puede observarse las

variaciones porcentuales entre distintos países y regiones. Puede observarse que China incrementó las ventas de productos químicos desde 150 en 2001 hasta 960 millones de dólares en 2011, mientras que los países asiáticos distintos de Japón y China el incremento fue de 260 a 670 millones de dólares en el mismo período. En América del Sur, el incremento fue menor, debiéndose destacar la contribución de la industria brasileña. Regiones industrializadas disminuyeron su aporte al comercio mundial, pero probablemente asociado con la instalación de industrias químicas en China y el resto de Asia continental.

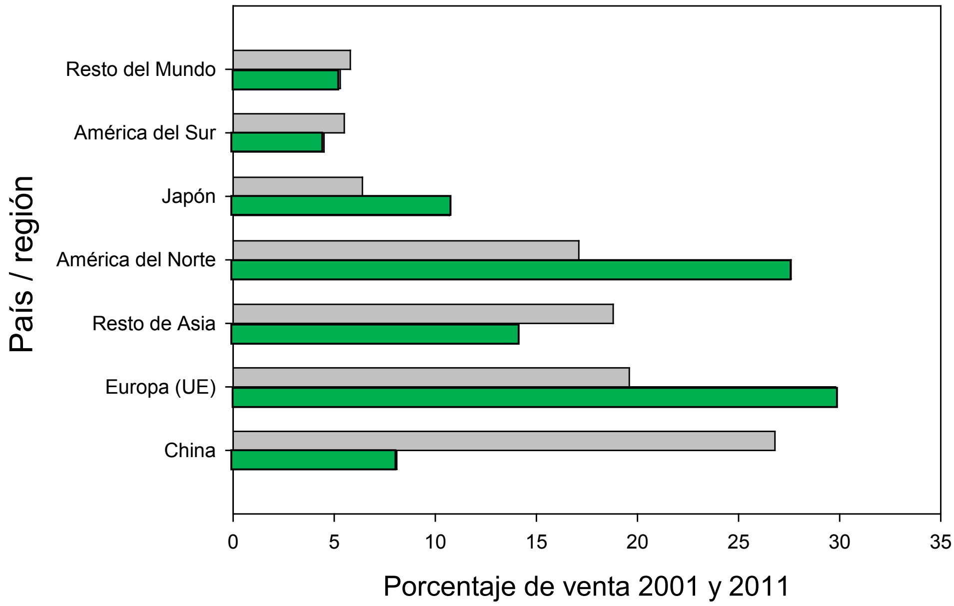


Fig. 1.2: Porcentaje del intercambio comercial de productos químicos entre 2001 y 2011. En verde se indica la producción colocada en el mercado durante 2011. Fuente, *Facts and Figures 2011, CEFIC.*

Estos indicadores señalan que la producción de sustancias químicas, desde comienzos del siglo XXI, se ha concentrado principalmente en Asia. Sin embargo, si se mide la producción per cápita medida la situación tiene un matiz diferente, como puede leerse en la Tabla 1.1

Tabla 1.1: Producción per cápita de los principales productores de sustancias químicas. Fuente Facts and Figures 2011

País	China	EE.UU	Japón	Alemania	Corea del Sur	Brasil	Francia	Taiwan	Rusia	Holanda
Producción per cápita en millones de dólares	714	1720	1800	2480	3120	585	1660	3520	514	4240

Por ejemplo, las plantas de producción de la compañía BASF, que es la empresa con mayor volumen de venta en el mundo con 72 mil millones de dólares en 2011, se encuentra instalada en mayor extensión en distintos países como EE.UU, el Reino Unido y China, además de Alemania por su origen. Si bien no existe un criterio uniforme para la ubicación de las plantas de producción de las distintas empresas químicas, agua, materia prima, energía, el acceso a vías de comunicación y población entrenada son factores que deciden la instalación de las empresas en países distintos de los de origen. Por otro lado, el acceso a mercados adecuados es también un factor adicional a considerar. La concentración de industrias químicas en alguna región se asocia con que un volumen importante de la producción de una industria es insumo para otra, y la cercanía entre las distintas empresas productoras se contempla en las ecuaciones económicas de las mismas. En Argentina, un ejemplo cercano lo constituye el polo petroquímico de Yacimientos Petrolíferos Fiscales en el área de la ciudad de Ensenada.

La instalación de estas empresas representa también un desafío ambiental significativo. En muchos casos el deterioro del ambiente se traduce en la desaparición de la biota autóctona, contaminación de cursos de agua potable, etc.

En muchos casos, además de la extracción en volúmenes significativos de elementos químicos para su empleo en distintas industrias, se generan conflictos geopolíticos por su importancia estratégica.

Un ejemplo interesante lo constituyen los lantánidos (elementos conocidos como *tierras raras*) empleados en las industrias de la microelectrónica, computación, iluminación, medicina, automotriz, energía, etc. A mediados del siglo XX, la obtención de tierras raras estaba centrada en dos países: India y Brasil. A partir de 1950, se vuelve significativa la participación de EE.UU y Sudáfrica en el mercado. El volumen de esta producción es en la actualidad una fracción relativamente pequeña en comparación con la originada en China. Desde 2009, China ha implementado planes para regular y reducir las exportaciones de tierras raras, con el impacto internacional de esta política, debido a uso extensivo de estos compuestos en distintos sectores de la producción industrial en los países industrializados. China posee los yacimientos más importantes de tierras raras del mundo (del orden del 50% de las reservas mundiales). En actualidad lidera mercado mundial con más del 95% de la producción de mercado. Esta situación está obligando a muchas empresas a desarrollar tecnologías de reciclado para recuperar los elementos con alta pureza. El impacto comercial llevado a cabo por China desde la década de 1990, forzó al cierre de algunas empresas dedicadas a este rubro en países como Australia, Brasil, algunos países africanos, incluyendo a los EE.UU. Sin embargo, en algunos de ellos se ha impulsado la política de reanudar la explotación de sus recursos en tierras raras con el fin de disminuir su dependencia de China como principal proveedor. Japón importa del orden del 60% de la producción china. Como consecuencia de esta dependencia en la adquisición de esta materia prima fundamental, este país está promoviendo activamente políticas de reducción en el uso de las tierras raras en los productos industriales. Así, empresas

automotrices en Japón han reducido en un 40% el empleo de disprosio en el diseño de vehículos eléctricos. Un proceso similar han encarado empresas norteamericanas en este sector. Países que poseen yacimientos de tierras raras han comenzado su explotación para disminuir su dependencia de China. En los últimos años, la exploración de yacimientos de estos elementos en Argentina ha registrado un crecimiento importante. Así, al yacimiento descubierto en 2005 en la sierra de Sumampa, Santiago del Estero, se lo considera uno de los de mayor potencial para la extracción de La, Ce, Y y Nd. En la región, este yacimiento es el segundo después de Brasil.

La extracción de los lantánidos de los yacimientos, los procesos de refinación y el reciclado de estos elementos tiene consecuencias ambientales, lo que ha obligado a promover legislaciones de gestión de los mismos.

Estos minerales suelen venir asociados con actínidos radioactivos como el Th y el U que, después del tratamiento relativamente agresivo con ácidos relativamente poco amigables con el ambiente pueden volcarse en ecosistemas con consecuencias no deseadas.

Algunos lantánidos presentan de una baja a moderada toxicidad aguda mientras que en otros no se posee suficiente información sobre su impacto toxicológico, razón por la cual se recomienda que estos elementos y sus compuestos deban manejarse con cuidado.

La incorporación por vía intravenosa de lantánidos en seres humanos conduce a cuadros de toxicidad graves, particularmente por la interacción de los iones de Ln^{+3} con células que expresen canales del ión Ca^{+2}, pudiéndose observar cuadros de intoxicación aguda y crónica. En el último caso, los lantánidos pueden acumularse en el hígado y también en los huesos, con tiempos de permanencia variables en función del tipo de ión Ln^{+3}. (N. Jori, L. Ferreira & A.L. Capparelli, Industria y Química, 2015, **367**, 29-35).

La industria de extracción de metales preciosos, Cu, Al, etc es una actividad industrial muy importante en distintas regiones del mundo. En particular la extracción se realiza mayoritariamente a cielo abierto en la mayor parte de los países. En este tipo de proceso, el impacto ambiental es importante, ya que si el área es boscosa, se debe proceder a la deforestación y a la extracción de tierra y de piedras para exponer el yacimiento. Un ejemplo paradigmático es la extracción de oro a cielo abierto, proceso va asociado con el empleo de grandes cantidades de cianuro y acceso a fuentes de agua, con la posibilidad de que se produzcan accidentes ambientales. Un situación del derramamiento de aguas de desecho conteniendo cianuro ocurrió en Argentina durante 2015, accidente que motivó una fuerte reacción de las agrupaciones ambientalistas y de algunas instituciones nacionales y privadas (ONG).

A fines del siglo XX, se promovió la explotación en gran escala de los recursos metalíferos (megaminería) en Argentina sustentada en las características de regiones en la Cordillera de los

Andes cuyas geomorfología favorece este tipo de actividad. Al igual que en otras regiones del mundo, este tipo de minería genera grandes controversias y oposiciones en la población civil.

Las legislaciones internacionales promueve la restauración de las tierras explotadas por la minería a los efectos de emplearlas para otros fines. En general, las autoridades de aplicación de las normas de protección ambiental suelen establecer normas financieras para la adecuada recuperación de dichas tierras. De esta manera, en las tierras reclamadas se pueden restablecer condiciones para la reforestación, incluyendo la posibilidad de realizar actividades de agricultura y ganadería. Esto ejemplos nos llevan al tema de la aplicación de la legislación de protección ambiental y de la tarea que deben desempeñar los organismos pertinentes, como lo es el caso de la EPA.

La industria del petróleo en Argentina constituye un área importante de la actividad industrial. El petróleo se descubrió en 1913 en la Patagonia, más precisamente en Comodoro Rivadavia. Recién en 1928 se crea la empresa estatal Yacimientos Petrolíferos Fiscales, aunque hubo organismos previos de administración de este recurso. La explotación del petróleo y de gas natural constituye una actividad que es base otros emprendimientos petroquímicos, entre los cuales la industria de polímeros es un ejemplo destacado, además de las industrias relacionadas con el cracking del petróleo y la producción de naftas, solventes orgánicos como xileno, tolueno, benceno, etc. Las primera destilería se instaló en la región de la actual Ensenada (Fig. 1.3).



Fig. 1.3: (a) Vista área del polo petroquímico de la región de Ensenada, Provincia de Buenos Aires (b) y (c) Vistas del polo desde la avenida que conecta las ciudades de La Plata con Ensenada y Berisso.

Es interesante analizar que al instalarse la destilería, la región estaba escasamente poblada, con fácil acceso a cursos de agua y el puerto de La Plata. Con el tiempo, se produjo un crecimiento urbano importante, además se instalaron otros emprendimientos que emplean los productos o subproductos de la actividad industrial. En consecuencia, se generaron problemas ambientales y niveles de contaminación que afectan directamente a esas poblaciones.

En 2010 la producción química total medida en dólares, alcanzó la cifra de 25433 millones de dólares, y la exportaciones un volumen, medido en la misa moneda, del orden de 6000 millones. Esta actividad involucra una población activa en este sector del orden del 110.000 personal, representando del orden del 8% de los puestos industriales del país. La participación en las ventas de productos químicos, Argentina se encuentra después de Brasil en Sudamérica. Detalles sobre la prospectiva tecnológica en este sector puede hallarse en el sitio de la CIQyP (http://www.ciqyp.org.ar/publicaciones).

El intercambio comercial por mar de petróleo crudo entre los países se emplean transportadores cuya carga muerta (Dead Weight Tonnage, DWT) oscila entre los 150-320 unidades de DWT y 320 y 550 en las mismas unidades, que permiten respectivamente la carga de 1,9-2,2 y de 2-3,7 millones de barriles de petróleo. Para productos refinados se emplean barcos de carga de menor tonelaje. La longitud de estos cargueros puede oscilar entre 200 a 400 m, lo que habla de sus dimensiones globales.

Son conocidos casos de vuelco de petróleo que van desde el lavado de los tanques una vez descargados con aguas de río o de mar empleando surfactantes, hasta la rotura de los contenedores en costas o en alta mar, donde la descarga completa o parcial de petróleo ha provocado accidentes ambientales severos. Desde la década de 1960, se han registrado más de un centenar de este tipo de eventos en distintas regiones del planeta. La marea negra que se origina, puede alcanzar superficies de más de 1000 km^2 de extensión. Si bien el petróleo decanta, termina asociado con los sedimentos y, dependiendo de los movimientos de las aguas, pueden reaparecer, pero lo más serio suele ser que los peces, en la búsqueda de alimentos de los fondos marinos, ingieren sustancias tóxicas con el consiguiente daño en la cadena alimenticia.

Además de los procesos convencionales de extracción y la necesidad de contar con hidrocarburos fósiles condujo a la introducción de las técnicas de fractura hidráulica ("*fracking*"), como la aplicada en Vaca Muerta en Argentina. Sin embargo, esta tecnología está cuestionada tanto desde el mundo académico y como las sociedades civiles en distintos países donde se recurre al fracking.

En resumen, muchos de estos desarrollos industriales han determinado que organizaciones no gubernamentales (ONG) como Greenpeace, entre las más conocidas, organizaciones civiles y movimientos sociales desarrollen acciones tendientes a llamar la atención pública sobre el impacto de la actividad humana sobre el ambiente y la salud, a veces combinando hechos científicos con aspectos político-socio-económicos que no se analizarán en este texto.

CAPÍTULO 2
Química y fisicoquímica de aguas

2.1 Introducción: la radiación solar y la importancia del agua

Los procesos físicos, químicos y biológicos en el ambiente se encuentran interconectados de manera compleja, y no están desconectados de la energía que nos llega del sol (Fig. 2.1), pues esta radiación es esencial para describir estas interacciones ambientales. La fracción que alcanza la superficie terrestre desencadena una serie de transformaciones, de las cuales dependen los procesos biológicos.

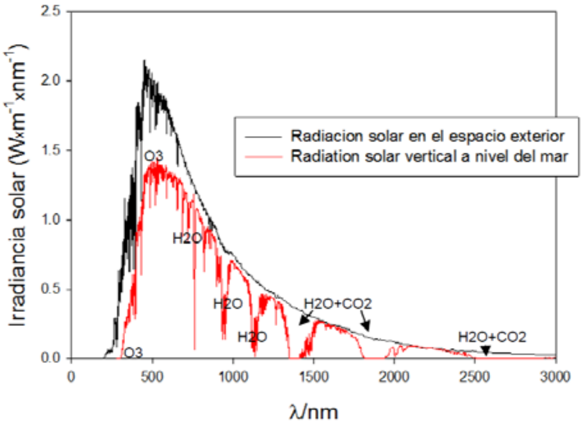


Fig. 2.1: Distribución espectral del sol fuera de la atmósfera y a nivel del mar. Fuente: American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation. En el espectro a nivel de mar se muestran las bandas de adsorción debido a gases presentes en la atmósfera. Debe observarse el impacto del ozono en la región de $\lambda < 320$ nm, que atenúa la intensidad de la radiación UV incidente. Para mayores detalles consultar el sitio http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5

De la energía que alcanza nuestro planeta, una fracción importante se pierde en el espacio. La fracción de energía que ingresa parcialmente interactúa con la atmósfera produciendo reacciones inducidas por la luz (fotoquímica y/o fotofísica), mientras que otra fracción de energía interviene en procesos climáticos (evaporación de agua, formación de nubes, etc.) y otra es absorbida por las plantas y a través de la fotosíntesis se generan compuestos químicos complejos que se emplean en la cadena alimentaria.

Durante la fotosíntesis, la clorofila que se halla presente en las hojas de las plantas, algas y fitoplancton absorbe fotones de la región del espectro solar donde la emisividad es más alta y, mediante una serie de reacciones en el que participan agua y CO_2 en la atmósfera, se producen el O_2, hidratos de carbono, proteínas y grasas principalmente. La termodinámica requiere que en estos procesos exista transferencia de energía como calor, ya que a lo largo de los procesos que

desencadena la absorción de fotones, la energía total que no queda acumulada en los compuestos que se forman, debe ser disipada al entorno bajo la forma de calor.

Los animales por su parte, consumen los productos formados a partir de los procesos fotosintéticos, y esto se emplea para generar trabajo el cual va acompañado de la eliminación de CO_2, formación de tejido y liberación de calor. Asimismo, se generan gases que tienen efecto sobre el clima, se promueve el crecimiento vegetal, etc.

Un aspecto importante, y que juega un papel relevante en el denominado calentamiento global es el papel del CO_2. La reacción de disolución de esta especie puede describirse por los siguientes equilibrios ácido-base,

$CO_2(g)+H_2O(L)$	$\Longleftrightarrow$	$H_2CO_3(aq)$	$K_{hidratación,w}=1.7\times10^{-3}$
			$K_{hidratación,sw}=1.2\times10^{-3}$
$H_2CO_3(aq)$	$\Longleftrightarrow$	$H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$	$pK_{1,w}= 6,3$
$HCO_3^-(aq)$	$\Longleftrightarrow$	$H^+(aq) + CO_3^{-2}(aq)$	$pK_{2,w}= 10,33$

donde aq=acuoso.

El pH del agua de mar se halla entre 7,4 y 8,3. Este intervalo de pH implica que la especie dominante en estas condiciones es el ión bicarbonato (HCO_3^-).

La actividad antrópica va asociado con el aumento de CO_2 en la atmósfera. Esto provoca un intercambio de este gas desde la atmósfera hacia los distintos tipos de agua (océanos, lagos, ríos, etc.), proceso que se traduce en la "acidificación" de las mismas, con las consecuencias ambientales inherentes. Estimaciones y modelos analizados sugieren que con la actual tasa de incorporación de CO_2 a la atmósfera puede producirse un cambio mayor que aquellos generados por procesos naturales en los últimos 300 millones de años (K. Caldeira, *Anthropogenic Carbon and Ocean pH*, Nature, **425** (2003), 365-365).

Al menos la mitad de las actuales emisiones totales de CO_2 son incorporadas tanto en reservorios en tierra firme como en las aguas oceánicas (A. P. Ballantyne et al, Nature, **488** (2012) 70-72). Desde principios de la década de 1960, la actividad antrópica ha conducido a una emisión de CO_2 cercano a los 350 mil millones de toneladas ($350x10^{12}$ Toneladas), los cuales se incorporan a la atmósfera. Aproximadamente el 55 % de estas emisiones se han desplazado hacia la tierra y los océanos y la fracción restante permanece en la atmósfera.

Estos procesos constituyen un ciclo virtuoso que es esencial para el mantenimiento de la vida tal como la conocemos, donde **el agua juega un papel relevante**.

La alta *transmitancia* del agua y de las aguas marinas permite que la radiación visible y una fracción de la radiación UV_A penetre hasta varios metros de la superficie. La consecuencia es que del orden del 50% de la fotosíntesis, se realiza en la superficie de los océanos, debido a la presencia de fitoplancton que poseen clorofila. Estos organismos toman CO_2 de la atmósfera

sobre la superficie del mar y se convierten en la primera fase de la cadena alimentaria de las especies presentes en su seno. La radiación solar que alcanza la superficie terrestre, puede penetrar la superficie del mar hasta unos 300 metros de profundidad, dependiendo de cuan transparente es el agua. La importancia del fitoplancton se refleja en que el O_2 producido por fotosíntesis es prácticamente la mitad que se produce en el planeta. De allí, que las modificaciones que se puedan introducir en los océanos, tiene consecuencias severas sobre otros compartimientos y la supervivencia de distintas especies. El fitoplancton, al tomar CO_2 atmosférico, se convierte en un sumidero de este compuesto.

La introducción de sustancias de origen antrópico (xenobióticos), cuya estructura molecular difiere muchas veces de las naturales presentes en aguas naturales y marinas, es un tema de mucha importancia. Entre los xenobióticos se pueden contar productos farmacéuticos, de uso en cosmética, carcinogénicos, fenoles clorados o no, insecticidas y herbicidas varios, etc. Estas sustancias pueden ser contaminantes de distinta estabilidad y, a veces muy refractarias a las transformaciones biológicas, lo que ha llevado a incrementar el estudio sistemático de estos procesos en aguas. Los organismos vivos pueden almacenar parcialmente parte de esta energía.

La radiación visible y la UV-vis puede promover procesos fotoquímicos y fotofísicos en los que participen estos compuestos. La energía solar que llega a la superficie de las aguas puede no alcanzar para la destrucción de los contaminantes. La luz que es absorbida por los contaminantes y esta interacción puede disparar transformaciones fotoquímicas y fotofísicas y los tiempos medios de fotólisis pueden oscilar entre pocos segundos hasta algunos minutos.

Es importante comentar que muchas reacciones de fotodegradación que no tienen lugar en soluciones preparadas con agua destilada se disparan en aguas naturales, donde la presencia de iones como el hierro y el cloruro juegan un papel relevante.

La Fig. 2.1 muestra la distribución de la radiación solar que incide sobre la superficie terrestre, pero no es uniforme con la profundidad de penetración de la luz, donde ocurren fenómenos de adsorción y dispersión de la radiación electromagnética incidente que la atenúan. El análisis de estos procesos muestra que son función de la profundidad de las aguas, de las propiedades ópticas de las mismas en la interfase agua-aire y del material disuelto y/o suspendido. Estos procesos, incluyendo la cantidad de radiación que es reflejada así como la extensión de la atenuación varía de un cuerpo de agua a otro.

La absorción de la radiación depende tanto del agua como de la presencia de materia orgánica (viva o no). En aguas superficiales de regiones no marinas o de agua de mar, el material suspendido y la materia orgánica presente, disminuye la penetración de la radiación solar. La dispersión de la luz, particularmente en la región del UV, se debe a la interacción de la radiación con material particulado suspendido.

Se denomina zona *fótica* en aguas naturales y marinas a la región donde penetra la radiación solar, y esto varía con los tipos de aguas. La profundidad ℓ que alcanza la radiación que es capaz de producir fotosíntesis se le denomina nivel *eufótico*. Esta corresponde a la distancia medida desde la superficie para la cual la intensidad de la radiación ha disminuido al 1% de la incidente sobre la superficie o lo equivalente a una transmitancia del 99 % (aunque

queda confuso). Esta distancia se puede calcular sobre la base de la ley de Lambert, $A_\lambda = k_\lambda . \ell$, donde k_λ es el coeficiente de atenuación que es dependiente de λ. Al ser el coeficiente de extinción dependiente de la longitud de onda de la radiación incidente, el nivel eufótico dependerá de la longitud de onda de la radiación que penetra en el seno de la fase acuosa.

La frontera de la zona *eufótica* presenta límites muy distintos. En aguas con mucho sedimento, puede alcanzar unos pocos decímetros y hasta unos 200 en aguas muy transparentes, como las correspondientes a las del trópico.

Sin embargo, y en promedio, la distribución espectral que alcanza la superficie del mar (digamos 100%), se reduce al 45 % a una profundidad de 1 m, a los 10 m la fracción de luz que sobrevive sin experimentar procesos de absorción y dispersión llega al 16% y a los 100 m solo el 1% alcanza esa profundidad. Además, la extensión del espectro se reduce a un intervalo de longitudes de onda en el entorno de los 500 nm.

En aguas transparentes en una profundidad de 1 m, la radiación que es absorbida con mayor intensidad es la correspondiente a la región de longitudes de onda 350 nm < λ< 700nm. De la fracción que continúa su recorrido la atenuación depende de la λ. Así, a los 10 m, el espectro se reduce a un intervalo de longitudes de onda entre unos 380 nm y 580 nm, donde se concentra la radiación de color verde-azul. Esta porción es la que sobrevive en promedio hasta los 100 m de profundidad. En la Fig. 2.2 se observa el comportamiento del coeficiente de extinción por cada metro de agua como función de la longitud de onda. Puede apreciarse que este coeficiente es más bajo en la región comprendida entre los 450-550 nm para agua pura y agua de mar, pero es significativamente más alta para agua costera, indicando que la luz es menos penetrante en ese tipo de sistema.

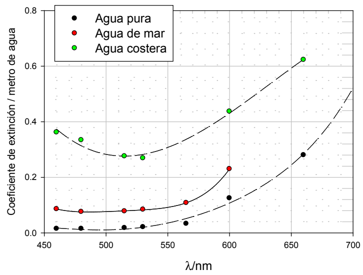


Fig. 2.2: Comportamiento del coeficiente de extinción por metro de agua en función de la longitud de onda

La temperatura del agua de mar se regula por el intercambio de calor con la atmósfera contribuyendo a la regulación de la temperatura del planeta a causa de la alta capacidad calorífica y entalpía de vaporización del agua. Se puede estimar que la relación de la energía solar que incide sobre la superficie del planeta es aproximadamente 4 veces mayor en el ecuador que en los polos, mientras que la pérdida de radiación es prácticamente independiente de la latitud. Este balance energético muestra que existe un flujo neto de energía sobre la superficie y como consecuencia, la temperatura superficial de las aguas tropicales es más cálida que la de otras regiones del planeta. El flujo de calor desde el interior de la Tierra es poco significativo a menos que se consideren fuentes hidrogeotermales. Los vientos y las corrientes oceánicas juegan un papel importante en la transferencia de calor desde las

regiones en bajas latitudes hacia las regiones en latitudes mayores. Algunas de estas corrientes se las asocia con el efecto de los climas de bajas temperaturas o climas templados en Europa. Entre estas corrientes, la denominada de Humboldt, en el océano Pacífico, presenta aguas que son relativamente más frías. A su vez, en el océano Atlántico del Norte, la corriente del Golfo transporta agua más cálida desde las regiones tropicales hasta el noroeste de Europa. Ambos casos constituyen ejemplos clásicos descritos en la literatura.

Sin embargo, los mecanismos de cómo son los procesos que están involucrados en el efecto de generar un clima frío o templado es objeto de interpretaciones contradictorias.

En el caso de la corriente del Golfo, la explicación clásica supone que sus aguas calientan las masas de aire sobre su superficie. Los vientos que corren desde el oeste hacia el este, inducen a que las masas de aire se calienten en contacto con las aguas de la corriente del Golfo. En consecuencia, una masa de aire cálida se desplaza hacia Europa continental por un lado generando un clima más templado durante el invierno respecto del registrado en regiones ubicadas en las mismas latitudes, mientras que el efecto opuesto se registra en la región noreste de América del Norte.

Desde principios del siglo XXI, las teorías que se han desarrollado, y basadas en el análisis de los resultados obtenidos del proyecto Argo (http://www.argo.ucsd.edu) permiten proponer modelos sobre el papel de las corrientes de aire conocidas como corrientes de chorro, que circulan de oeste a este juegan un papel relevante. Estas corrientes de chorro intercambian calor con las aguas de la corriente Golfo y al calentarse ingresan en el continente europeo, determinando un clima más benigno.

Medidas del contenido de energía capaz de ser transferida como calor hacia las corrientes de chorro dan cifras del orden de los petavatios (1 PW=10^{15} vatios).

2.2 El agua en el universo

El agua (H_20) es una de las sustancias más abundantes del universo, pues se halla presente en planetas y sus satélites del sistema solar, otros cuerpos celestes, como los cometas y asteroides, así como en nubes moleculares del espacio interestelar. Estudios recientes sugieren que el agua, así como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), se forman cuando átomos de H reaccionan sobre la superficie de O_2 sólido, presente en las nubes interestelares (consultar el sitio http:// www.universetoday.com/14075/water-in-interstellar-space/). La técnica de espectrofotometría de infrarrojo, al detectar estas especies, constituye la confirmación de este fenómeno químico relevante, tanto en laboratorios como en medidas realizadas mediante telescopios. Es interesante considerar este hecho, ya que se han detectado hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's), que, por reacciones en los que participan átomos de $H^•$, radicales $HO^•$ y O•, se convierten en sustancias más complejas. La presencia de especies nitrogenadas, como NH_3 por ejemplo, también detectadas en las nubes estelares, puede conducir a la formación de moléculas prebióticas, algunos de los cuales también han sido detectado en cuerpos celestes. En efecto, a partir de estudios

astronómicos se han identificado las especies cianometanimina, precursor de la adenina, la etanoamina, que está asociado con la formación de alanina, etc. Otros estudios han permitido observar la presencia del aminoácido L-glicina (ácido 2-amino etanoico, CH_2NH_2COOH) en las nubes de polvo interestelar de nuestra galaxia (Y-J Kuan *et al. Astrophys. J.* **593** (2003) 848). No hay que olvidar que tanto el sol como sus planetas y demás cuerpos celestes, hasta donde se conoce, se formaron a partir de la materia presente en las nubes moleculares interestelares.

La idea de la panspermia, fue propuesta hace más de un siglo por el premio Nobel de Química Svante Arrhenius (1859-1927) y apoyada por astrofísicos del nivel de Fred Hoyle (1915-2001). Estos estudios de los procesos prebióticos en el espacio interestelar soportan la idea de que las moléculas precursoras de la vida pudieron tener origen en el espacio exterior.

También se ha sugerido que entre el 30 a 50% del agua en el espacio es más antigua que la misma Tierra, e incluso que la edad del mismo sol.

El mecanismo propuesto para la formación de agua interestelar y las constantes de velocidad de las reacciones asociadas se muestra en la Tabla 2.1

Tabla 2.1: Mecanismo de formación de agua interestelar (Arnold Hanslmeier, Water in the Universe, Springer, 2011)

Reacción	$k/cm^3.s^{-1}$
$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$3.6\times10^{-11} \exp(-2590/T)$
$H_2 + O \rightarrow OH + H$	$3\times 10^{-14} \exp(-4480/T)$
$H + OH \rightarrow O + H_2$	$1.4\times10^{-14} \exp(-3500/T)$
$H + O_2 \rightarrow OH + O$	$3.7\times10^{-10} \exp(-8450/T)$
$H + H_2O \rightarrow OH + H_2$	$1.5\times10^{-10} \exp(-10250/T)$

La Astroquímica es una nueva disciplina en el campo de la química. La misma nos provee del conocimiento de los procesos químicos en el espacio interestelar. Este conocimiento está asociado con el progreso que ha significado el desarrollo de sistemas de detección cada vez más eficientes y con la colocación en órbita terrestre de observatorios satelitales como el Hubble (1990-en actividad), Observatorio Espacial Infrarrojo (ISO-1995 a 1998), Spitzer (con detección infrarroja, en órbita desde 2003), Herschel (2009) y de satélites con equipamiento sofisticado y de alta resolución para el estudio del sol (SOHO), de los radiación residual del Big Bang y de la evolución estelar. Para mayores detalles de este nuevo campo de la química pueden consultar en la literatura especializada (E. F. van Dishoeck, E. Herbst & D.A. Neufeld, Interstellar Water Chemistry: From Laboratory to Observations Chemical Review **113**, (2013), 9043−9085).

La edad de la tierra se estima en unos 4500 millones de años, y la presencia de agua líquida ya era un hecho unos 3000 millones de años. El agua en el planeta probablemente se originó por el bombardeo permanente sobre su superficie de objetos del espacio exterior con alto contenido de agua. Se ha sugerido que una de las fuentes resultó de la colisión constante de cometas provenientes del Nube de Oort, distante a 1 año luz desde el sol. Sin embargo, recientemente se ha propuesto una teoría donde se le asigna al bombardeo de asteroides. En

estas interpretaciones, juega un papel importante relación entre el ^{1}H y el ^{2}H (Deuterio). En efecto, esta relación $^{2}H/^{1}H \approx 1,5\times10^{-4}$ en los océanos de la Tierra, promedio muy similar al que se registra en los asteroides. Medidas realizadas con sondas espaciales, indican que esta relación en cometas es unas tres veces mayor a la existente en la Tierra y es similar a la detectada espectrofotométricamente en otros cometas.

Sugahara *et al* han propuesto que la síntesis de péptidos en los períodos tempranos de la Tierra pudo haber sido promovida por el impacto de cometas (H. Sugahara, K.i Mimura, Peptide synthesis triggered by comet impacts: A possible method for peptide delivery to the early Earth and icy satellites, Icarus 257 (2015) 103-112).

2.3 El Agua y su estructura

La estructura del agua es suficientemente conocida. Los enlaces covalente H-O resultan de la combinación lineal de las orbitales 1s de los átomos de H con las orbitales *hibridas* sp^3 del O, orbitales que a su vez se construyen *por conveniencia* para que la distribución de carga esté convenientemente orientada hacia los vértices de un tetraedro con ángulos de 109,4°. Estas funciones sp^3 se generan por la combinación de la función de onda 2s y las tres funciones 2p (p_x, p_y, p_z) en el oxígeno. Las funciones p_x, p_y, p_z a su vez son resultado de la suma de las funciones de onda naturales que resultan de resolver la ecuación de Schrödinger para describir los estados electrónicos de átomos. Dos orbitales híbridos se emplean en la construcción de la unión H-O, mientras que los otros dos alojará dos electrones apareados y con ello se pueden describir *dos pares libres* de electrones. Estos pares libres son importantes en la descripción de las distintas interacciones de la molécula de agua tanto con otras moléculas de agua como principalmente con los iones positivos presentes en las aguas naturales y de mar. Como resultado de la repulsión existente entre los electrones libres en el O, los enlaces covalentes H-O forman entre sí un ángulo característico de 105°.

La geometría angular de esta molécula y la diferencia en la electronegatividad del H y del O determinan la presencia de un momento dipolar (μ), el cual jugará un papel relevante en las distintas propiedades observadas en esta sustancia como se describirá más adelante. Para el agua $\mu = 6.17\times10^{-30}$ C·m = 1.85 D, siendo D = 1 debye = 3.33×10^{-30} C·m.

Entre las moléculas de agua existen interacciones conocidas como *"enlaces" o puentes hidrógeno*, en los que participan los pares libres del O y los núcleos de H de la molécula.

La International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) define el enlace hidrógeno como una interacción atractiva entre un átomo de H de una molécula o de un fragmento X-H, donde X es más electronegativo que el H, y un átomo o grupo de átomos X-H de la misma o moléculas diferentes H-Y o Y-Z, entre las cuales no hay evidencia física de la formación de un enlace químico. La IUPAC resalta que la molécula o grupo aceptor es una región donde la densidad electrónica es mayor o eventualmente un par libre (*E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, Pavel Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci and D. J. Nesbitt,* Definition of the hydrogen

bond (IUPAC Recommendations 2011), Pure Applied Chemistry, **83** (8) (2011) 1637–1641). Las moléculas de agua cumplen con la definición establecida en la recomendación de IUPAC.

Para dar una mejor interpretación del enlace hidrógeno, imagines la interacción X–H ···Y–Z, donde con la línea de puntos se simboliza esta interacción. Hay que tener presente que la unión simbolizada con puntos X–H ···Y, no es un enlace químico propiamente dicho, así como tampoco es una interacción electrostática entre una región más positiva con otra más negativa en las moléculas. La formación de este tipo de enlace incluye tanto interacciones electrostáticas, de transferencia de carga entre la molécula que aporta el H y la que lo acepta, dándole un cierto carácter covalente, como fuerzas de dispersión resultante de la polarización de los enlaces y fuerzas de repulsión por superposición de las densidades electrónicas. En general, la formación de un enlace H se puede observar en medidas de resonancia magnética nuclear (rmn), en la aparición de modos vibraciones nuevos en los espectros de infrarrojo (IR), etc.

El alto momento dipolar y juega un papel importante en las propiedades generales del agua, tanto estructurales como termodinámicas, como la *capacidad para solvatar o hidratar iones* y promover la disolución de sales, dar lugar a fenómenos de hidrólisis, y su capacidad para disolver otras de polaridad variable.

Por otro lado la estructura del agua está fuertemente influenciada por su capacidad para formar enlaces hidrógenos. Esto genera un orden en el entorno de cada molécula de agua, permitiendo la formación de agregados de distintas dimensiones, que están en constante formación y desaparición. Este tipo de interacciones influye en las propiedades del agua, en la *tensión superficial y en la viscosidad*, las que son normalmente más elevada que en otros líquidos que no presentan este tipo de interacción. De no ser por esta interacción el agua debería ser gaseosa en las condiciones ambientales.

Una idea generalizada sobre la estructura de enlaces hidrógeno es la que resulta de considerar que una molécula de H_2O está interactuando simultáneamente con otras cuatro moléculas vecinas manteniendo una distribución tetraédrica similar a la observada en el estado sólido (hielo). Sin embargo, el movimiento caótico asociado con la energía térmica compite con la tendencia de organizar dichas unidades vía enlace de hidrógeno en el entorno de una dada.

La energía de enlace H-O en la molécula de agua es ≈458 kJ.mol-1, mientras que la energía de un enlace hidrógeno se halla entre 20 y 25 $kJ.mol^{-1}$, valor mucho menor que la del enlace covalente. A temperatura ambiente, la energía de enlace hidrógeno es unas 5 veces mayor que la energía térmica (≈4 $kJ.mol^{-1}$), lo que implica que al menos una fracción de moléculas del orden del 0,7 % aproximadamente superan los 20 $kJ.mol^{-1}$ a temperatura ambiente. Para completar la información, las energías atractivas de un potencial de van der Waals se halla en el orden de las 1 a 2 $kJ.mol^{-1}$.

Sin embargo, la estructura del agua líquida ha sido motivo de discusiones desde hace muchos años. Este no es un hecho trivial, ya que el conocimiento de la misma contribuye a la comprensión de las propiedades volumétricas y termodinámicas del agua. Los avances en las alcance y resolución, tanto espectrofotométrico como temporales, de las diferentes técnicas aplicadas (rayos X, difracción de neutrones, IRFT, métodos termodinámicos, técnicas

computacionales y de dinámica molecular de última generación) aportan nuevas evidencias e interpretaciones diferentes, aunque complementarias.

Las medidas de dispersión de neutrones y de rayos X permiten obtener información sobre cómo se distribuyen las moléculas en el entorno de una de referencia. Si este tipo de estudio se aplicase al agua sólida, se obtendría el número de coordinación (n_c). Pero en fase líquida se puede estimar el número de solvatación (n_s), pero esta evaluación está sujeta a una hipótesis. Por este motivo, n_s puede ser mayor, menor o igual a n_c.

Las técnicas aplicadas en hielo indican que n_c=4. Esta información se obtiene analizando el número de núcleos de oxígenos vecinos a uno dado con una distancia media de 276 nm entre esos núcleos. En agua líquida, el n_s estimado se halla entre 4,4-4,6 a partir de la distribución de núcleos de O vecinos siendo 292 nm la distancia media entre los mismos.

El movimiento térmico produce distorsiones de la estructura tetraédrica, dando lugar a cierto nivel de asimetría que se traduce en que dos moléculas están más interactuando con mayor intensidad que las otras dos. En un promedio temporal, se estima que en el estado líquido, cerca del 80% de las moléculas esta interactuando con otras vía enlace H a temperatura ambiente.

El número de moléculas vinculadas mediante enlaces H disminuye con la temperatura. Entre 273 y 373 K a 1 atm, este número en promedio disminuye en promedio de 4 a 3, lo que indica que la fracción de moléculas "libres" se incrementa con la temperatura.

Algunos estudios de difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear, en condiciones de alta temperatura y presión, muestran que la densidad del agua se modifican y que el número promedio de solvatación/coordinación disminuye en ese proceso. Así, a una densidad de 1 g.cm^{-3} a 25°C y 0,1 MPa de presión el número promedio de moléculas de agua en el entorno de una dada es del aproximadamente 4,4, pero se reduce a valores de 1,6-1,7 a temperaturas del orden de 364-376 °C y presiones del orden de 67,7-80,4 MPa donde la densidad del agua es ≈0,7 g.cm^{-3} (H. Ohtaki, J. Mol. Liq.**103-104** (2003)3-13). Con fines comparativos, la presión y temperatura crítica del agua valen 22,05 Mpa y 374 °C respectivamente.

Tabla 2.2: Nro. promedio de enlaces de H por moléculas en distintas condiciones experimentales
(Fuente: A. K. Soper et al, J.Chem. Phys, 106 (1997), 247-254)

T/K	p/bar	δ/ moléculas.Å^{-3}	Nro de enlaces H por molécula de agua
298	1	0,0334	3,58
573	2800	0,0308	3,06
573	500	0,0268	1,68
673	800	0,0221	1,50

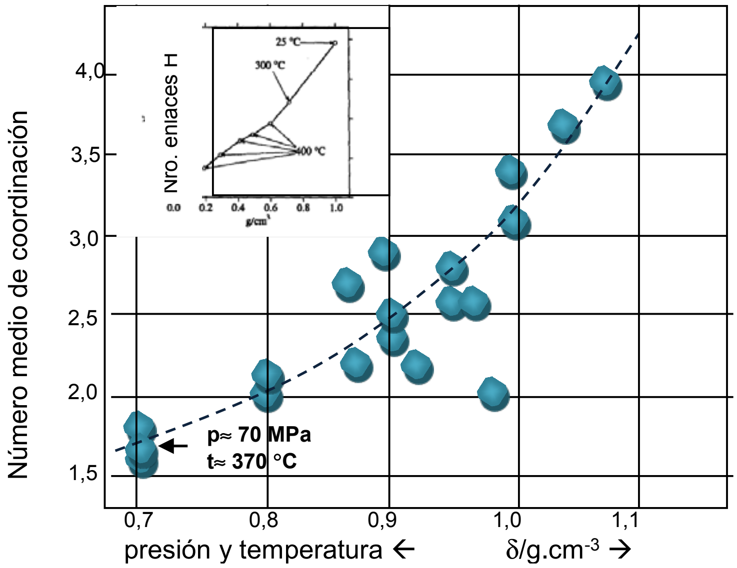


Fig. 2.3: Dependencia del número promedio de coordinación con la densidad del agua. El diagrama se construyó sobre la base información de la literatura (H. Ohtaki, J. Mol. Liq.**103-104** (2003) 3-13). En el eje de abscisas, se indican presión y temperatura de trabajo define la densidad del agua. En el gráfico arriba a la izquierda se muestra un comportamiento similar pero obtenido a partir de medidas de dispersión de neutrones y compatible con medidas de rmn (ver Masaru Nakahara et al, Journal of Molecular Liquids 90 (2001) 75-83)

El comportamiento del número promedio de moléculas en la esfera de solvatación se esquematiza en la Fig. 2.3 donde se esquematiza su dependencia con la densidad del medio. El resultado muestra que un incremento de la presión y de la temperatura del medio se traduce en una ruptura progresiva de la estructura del agua, con un porcentaje menor de moléculas asociadas por enlace H. En la Tabla 2.2 se indica el comportamiento con la presión y la temperatura como función de la densidad de moléculas, resultantes de estudios de dispersión de neutrones,

Hay varias propiedades que hablan de las propiedades estructurales del agua. Así, la presión interna π, la capacidad calorífica C_p, la entalpía de vaporización presentan valores que son superiores a la de líquidos simples y que no se asocian.

La presión interna $(\partial U/\partial V)_T$ y la densidad de energía de cohesión pueden emplearse para medir el grado de estructura del agua. La termodinámica enseña quela presión interna se puede calcular como $\left(\frac{\partial U}{dV}\right)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = T\frac{\alpha}{\beta} - V$ siendo α y β los coeficientes de expansión isotérmico y de compresibilidad isotérmico respectivamente. En el caso de agua, α=2,50×10^{-4} K^{-1}, mientras que β=4.5×10^{-6} Pa. Por su parte, la densidad de energía de cohesión se expresa como el cociente entre la energía interna molar de vaporización ($\Delta_{vap}U_m$) y el volumen molar en la fase líquida. La energía interna de vaporización se calcula a partir del conocimiento de la entalpía de vaporización. Por mol de la fase, $\Delta_{vap}U_m \cong \Delta_{vap}H_m - RT$, donde RT es el trabajo de expansión asociada a la vaporización del mol de la fase líquida a la presión de trabajo. La medida de la "rigidez" de la estructura del agua se define como la diferencia entre la densidad de energía de cohesión y la presión interna. Esta diferencia, a temperatura ambiente es del orden de 21011.6 atm, muy superior a la otros líquidos que no se asocian.

La capacidad calorífica C_p es una medida del grado de estructura del agua. Para este fin es importante calcular la diferencia de C_p en la fase líquida y en la fase gaseosa, suponiendo

comportamiento ideal. Esta diferencia por unidad de volumen toma valores del orden de 0,6 $J.K^{-1}.cm^{-3}$. En el caso del agua, como $C_{p,m}$=74 J.K-1.mol-1, y $C_{p.m}$ en la fase gaseosa es del orden de $C_{v,m}$+R, el valor que se obtiene es 2,3 $J.K^{-1}.cm^{-3}$ unas cuatro veces mayor que en el caso de líquidos poco estructurados.

Estos valores disminuyen con el aumento de la temperatura, situación esperable si la fracción de enlaces hidrógeno disminuye como consecuencia del aumento de la energía térmica de las moléculas de agua.

La densidad del agua presenta un comportamiento poco frecuente entre los líquidos. Su valor aumenta desde 0° a 4°C, lo que permite que el hielo flote sobre su líquido. Este comportamiento tiene efecto sobre la circulación vertical de las corrientes de agua cuando las aguas marinas están estratificadas

2.4 El agua y los aspectos termodinámicos

El conocimiento detallado de las propiedades termodinámicas de las aguas marinas como función de la salinidad, presión y temperatura constituyen un capítulo muy importante para el conocimiento de los límites de validez de los distintos modelos elaborados por las organizaciones internacionales. Los modelos han sido objeto de estudios detallados. Hacia 1980 estas organizaciones propusieron una "*Equation of State of Seawater (EOS80)*". Esta norma EOS80 presentaba algunas inconsistencias internas, por lo que fue objeto de nuevos estudios. La International Association for the Physical Sciences of the Ocean-2008 propuso modificaciones que se emplean actualmente (IAPWS08). Para mayores detalles de las ecuaciones de estado válidas a partir de 2009 se recomienda la lectura del documento elaborado por la Intergovernmental Oceanographic Commission (IOC) of UNESCO en sus Manuals and Guides-56, *"The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties*" (http://unesdoc.unesco.org/images/0018/001881/188170e.pdf). Estos manuales contienen las bases para aplicar programas de cálculo con información actualizada y precisa. (J. Safarov, F. Millero, R. Feistel, A. Heintz & E. Hassel, *Thermodynamic properties of standard seawater*, Ocean Science, **5** (2009) 235–246).

El agua es la sustancia más sencilla que puede existir en nuestro entorno en los tres estados de agregación y es el único compuesto inorgánico que se presenta en estado líquido en la Tierra. Como agua líquida, forma soluciones con concentraciones variables de sales, y materia orgánica natural disuelta, tanto como apta para el consumo de los seres vivos (principalmente seres humanos) y/o riego que puede ser tratada de manera sencilla para su potabilización, así como en los lagos, ríos, arroyos y océanos, la que puede ser tratada y dependiendo de su composición, incluyendo la presencia de contaminantes, determinará el costo global para su potabilización. Como agua sólida (hielo) está presente en glaciares -constituyendo una de las fuentes más importantes de agua potable-, como agua de

cristalización y como vapor, está presente en la atmósfera como constituyente minoritario en comparación con nitrógeno y oxígeno.

Es una molécula sencilla, constituida por dos núcleos de hidrógeno y otro de oxígeno. Sin embargo, en la naturaleza se puede encontrar con distinta composición isotópica debido a que puede resultar de la combinación de O_2 con H_2 o con isótopo deuterio D_2, formando en este caso agua pesada. Desde el punto de vista de la composición isotópica, en el agua existen nueve especies isotópicamente sustituidas, a saber $H_2{}^{16}O$ (99,73%), $H_2{}^{18}O$ (0,2%), $HD^{16}O$ (0,032 %), $HD^{18}O$ (6×10^{-4} %), $HD^{17}O$ (1×10^{-5} %), entre las especies moleculares más abundantes.

Es interesante detallar que en la 10ma Conferencia Internacional de Pesos y Medidas de 1954 (Resolución 3), se define como punto fijo la correspondiente a la del punto triple del agua, cuyo valor es 273,16 K. Sin embargo, la temperatura del punto triple depende de las cantidades relativas de isótopos de hidrógeno y de oxígeno, siendo la causa de las variaciones observadas en aguas de distinto regiones geográficas (Fig. 2.4).

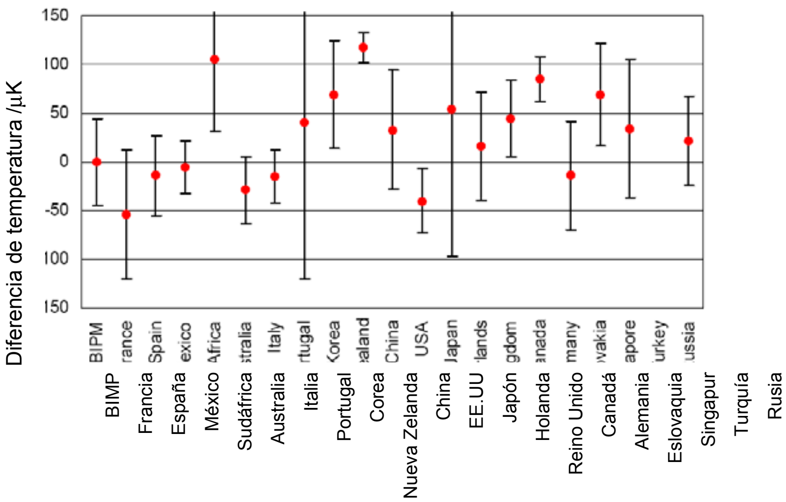


Fig. 2.4: Oscilaciones en la temperatura de punto triple preparada con aguas puras en distintas regiones geográficas. Esto es indicador de las fluctuaciones en la composición isotópica del agua. La temperatura del punto triple es la definida por el International Bureau of Weights and Measures (BIPM)

En la 13ra Conferencia Internacional (1967-1968) de Pesos y Medidas para el establecimiento de escala de temperatura denominada T_{68}, se adoptó como punto fijo el correspondiente al agua pura con un composición isotópica definida: 0.00015576 moles de deuterio (^2H) por mol de ^1H, 0.000379 9 moles of ^{17}O por mol of ^{16}O y 0.0020052 moles of ^{18}O por mol of ^{16}O, que es la composición isotópica estándar del agua de océano conocida como *"Vienna Standard Mean Ocean Water"*.

El agua, como sustancia, cuando se la compara con otras, presenta algunas diferencias notables asociadas con los equilibrios de fases.

En la Fig. 2.5 se muestra un diagrama de fases p-T para el agua. Las pendientes punto a punto de estas curvas dp/dT están descritas por la ecuación de Clapeyron (Ec. 2.1),

En todo cambio de fase 1→2 hay cambios de entalpía (H) y de volumen (V). Luego,, $\Delta H_m=H_{m,2}-H_{m,1}$ y $\Delta V_m=V_{m,2}-V_{m,1}$

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H_m}{T\cdot\Delta V_m}=\frac{H_{m,2}-H_{m,1}}{T\cdot\left(V_{m,2}-V_{m,1}\right)} \qquad \text{Ec. 2.1}$$

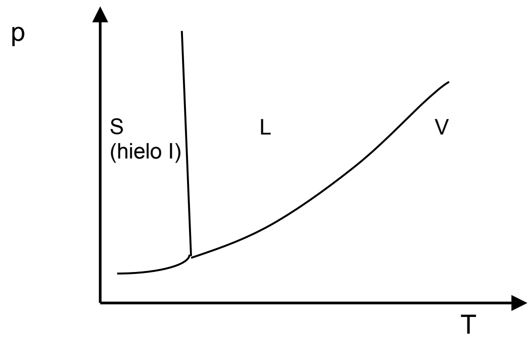


Fig. 2.5 de fases para agua. No se muestran otras fases sólidas del sólido.

Las entalpías de fusión, sublimación y vaporización son positivas, debido a que es necesario entregar energía bajo la forma de calor para los procesos S→L, S→V y L→V respectivamente. En los casos donde el volumen molar de la fase 2 sea mayor que el de la fase 1, todas las pendientes serán positivas. En el caso del agua, como de algunas pocas sustancias, el hielo flota sobre el agua líquida, indicando que el volumen molar del agua sólida es mayor que el del agua líquida. Luego, la pendiente asociada con la fusión será negativa, tal como se esquematiza en la Fig. 2.5. Debe señalarse que ese comportamiento no es general para la gran mayoría de las sustancias, donde la pendiente correspondiente es positiva.

El equilibrio líquido-vapor se extiende desde condiciones de temperatura y presión donde coexisten las tres fases en equilibrio (punto triple) hasta la temperatura del punto crítico, donde desaparece la interfase al volverse igual las densidades de las fases. En estas condiciones, la entalpía de vaporización y la tensión superficial se anulan.

Para el equilibrio entre un líquido y su vapor por debajo del estado crítico, la Ec.2.1 puede simplificarse admitiendo que el volumen molar del vapor es mayor que el de la fase condensada con la que se encuentra en equilibrio y que el vapor se puede tratar como un gas ideal.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T \cdot \Delta V_m} \approx \frac{H_{m,V} - H_{m,L}}{T \cdot V_{m,V}} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}\,p \quad \Rightarrow \quad \frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2} \qquad \text{Ec. 2.2}$$

La Ec. 2.2 es la conocida relación de Clausius-Clapeyron, y como tal no puede ser aplicada al proceso de fusión, ya que es menos general que la Ec. 2.1.

Aunque la entalpía de vaporización varía con la temperatura, si el intervalo de temperaturas de trabajo no es muy amplio, la Ec. 2.2 puede integrarse admitiendo que el $\Delta_{vap}H_m$ es suficientemente constante. Luego,

$$\ln p = C - \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT} \quad . \qquad \text{Ec.2.3}$$

Esta relación es ampliamente empleada en estimaciones de la entalpía de vaporización. Es muy útil a estos fines, pero debería incluirse la dependencia del $\Delta_{vap}H_m$ con la temperatura para la predicción y modelado de propiedades ambientales asociadas con esta sustancia. En la Fig. 2.6 se representa el comportamiento de la entalpía de vaporización del agua entre el punto triple (273,16 K) y el punto crítico (647,6 K).

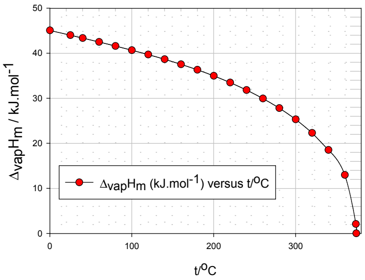


Fig. 2.6 Entalpía de vaporización como función de la temperatura. Datos elaborados a partir de la información contenida en "Recommended Reference Material for Realization of Physicochemical Properties". K. Marsh Ed., Blackwell, Oxford, 1987.

Es posible obtener una expresión sencilla de la dependencia de la entalpía de vaporización recordando que esta propiedad para cada fase depende de la presión y de la temperatura. Así

$$d\overline{H} = \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial p}\right)_T \cdot dp \quad donde \quad \overline{H} = H_m \qquad \text{Ec. 2.4}$$

Para un cambio de fase 1→2, el cambio de temperatura va asociado con cambio en la presión. En consecuencia, el cambio de entalpía será

$$d\Delta\overline{H} = \left(\frac{\partial \Delta\overline{H}}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial \Delta\overline{H}}{\partial p}\right)_T \cdot dp \quad con \quad \Delta\overline{H} = \Delta H_m$$

Introduciendo en la Ec. 2.1 la capacidad calorífica molar $\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial T}\right)_p = \overline{C}_p$ y la dependencia del coeficiente isotérmico de Joule $\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_p - \overline{V}$ para cada fase, se obtiene la Ec. 2.5 para la variación de la entalpía del cambio de fase,

$$d\Delta\overline{H} = \left(\frac{\partial \Delta\overline{H}}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial \Delta\overline{H}}{\partial p}\right)_T \cdot dp = \Delta\overline{C}_p \cdot dT + \left[\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial p}\right)_T - \overline{V}\right] \cdot dp \qquad \text{Ec. 2.5}$$

Si se tiene en cuenta la Ec. 2.1, se obtiene

$$d\Delta\overline{H} = \Delta\overline{C}_p \cdot dT + \left[\left(\frac{\partial \Delta\overline{V}}{\partial p}\right)_T - \Delta\overline{V}\right] \cdot \left(\frac{\Delta\overline{H}}{\Delta\overline{V}}\right)_p dT = \Delta\overline{C}_p \cdot dT + \left[\left(\frac{1}{\Delta\overline{V}}\frac{\partial \Delta\overline{V}}{\partial p}\right)_T - 1\right] \cdot \Delta\overline{H} dT$$

Esta ecuación se puede aplicar a todos los posibles equilibrios. Sin embargo, para el caso del equilibrio líquido-vapor se pueden hacer algunas simplificaciones si se aplica a temperaturas menores que la crítica, donde $\Delta_{vap}\overline{V} \approx \overline{V}_V \cong RT/p. \quad Luego, \quad \left(\frac{\partial \Delta_{vap}\overline{V}}{\partial p}\right)_T \cong 1$. Con esta consideración, la Ec. 2.5 toma la forma $d\Delta\overline{H} = \Delta\overline{C}_p \cdot dT \quad con \quad \Delta\overline{C}_p = \overline{C}_{p,V} - \overline{C}_{p,L}$. Experimentalmente se conoce que la capacidad calorífica del vapor es menor que la del líquido. Luego su diferencia es negativa, explicando termodinámicamente la razón por la cual la entalpía de vaporización disminuye con la temperatura, tal como se observa en la Fig. 2.6. Si la diferencia de capacidades caloríficas se

considera constante o relativamente constante como se aprecia en el caso del agua entre 0 y 100 °C, es posible integrar en forma indefinida la ecuación $d\Delta \overline{H} = \Delta \overline{C}_p \cdot dT$. Así, $\Delta \overline{H}(T) = B - \Delta \overline{C}_p \cdot T$.

Si esta ecuación se introduce en la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ec. 2.2)

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2} = \frac{C + \Delta \overline{C}_p \cdot T}{RT^2} \quad \Rightarrow \quad \ln p = A - \frac{B}{RT} + \frac{\Delta \overline{C}_p}{R} \ln T \qquad \text{Ec. 2.6}$$

La expresión indicada en la Ec. 2.6 es más adecuada para analizar la dependencia de la presión de vapor del agua con la temperatura.

La Physical Chemistry División de la IUPAC, a través de su *Commission on Physicochemical Measurements and Standards, Subcommittee on Calibration and Test Materials, Section : Pressure-Volume-Temperature Relationships*, recomendó algunos criterios para la dependencia de la presión de vapor de agua y de otras sustancias (E.F.G.Harrington, Ed. *"Recommended Reference Materials for Realization of Physicochemical Properties"*, Pergamon Press, 1975).

En particular, para el ajuste de la presión de vapor se adoptó como base mediante los polinomios ortogonales de Chebyshev, $E_s(x)$ en grado s de la variable x. Esta variable es una función de la temperatura, y se calcula entre las correspondientes al punto triple ($T_{mín}$) y al punto crítico ($T_{máx}$). Este análisis se realiza con ayuda de la Ec. 2.7.

$$T \cdot \log(p / kPa) = a_0 / 2 + \sum_{S=1}^{n} a_S E_S(x) \qquad \text{Ec. 2.7}$$

En el caso de agua, n=11. La variable x se define mediante la expresión $x = \dfrac{2T - (T_{máx} + T_{mín})}{T_{máx} - T_{mín}}$. Los coeficientes a_S para el agua son los siguientes

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
2794.0144	1430.6181	-18,2465	7.6875	-0.0328	0,2728
a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}	a_{11}
0,1371	0,0629	-0,0261	0,0200	0,0117	-0,0067

Los polinomios de Chebyshev se calculan empleando la siguiente fórmula de recurrencia:

$E_0(x)$	$E_1(x)$	$E_2(x)$	$E_{s+1}(x)$
1	x	$2x^2 - 1$	$2xE_s(x) - E_{s-1}(x)$

Con esta información se puede estimar la presión de vapor en un amplio intervalo de temperatura y con un bajo error entre la información experimental y la calculada con la Ec. 2.7.

Otro aspecto a considerar corresponde a los otros equilibrios de fases que involucren soluciones. El equilibrio sólido-líquido está regulado por la entalpía de fusión, capacidad calorífica, coeficiente de dilatación cúbico de las fases, etc. Entre las propiedades termodinámicas hay que incluir a las conocidas como coligativas (descenso crioscópico, aumento ebulloscópico, ósmosis). Este comportamiento puede ser analizado en el marco de la ley de Raoult, la que establece que si a un líquido puro en equilibrio con su vapor a una temperatura determinada se incorpora un ***soluto no volátil*** *sin que haya cambio en las interacciones promedio* entre las especies en la fase líquida, el descenso relativo de la presión de vapor es proporcional a la fracción molar (x_2) del soluto, a saber $x_2 = \frac{p_v^* - p_v}{p_v^*}$, donde p_V^* y p_V corresponden a la presión de vapor del solvente puro y la presión de vapor del solvente sobre su solución. Esta relación se cumple si las soluciones que resultan son ideales. La característica central de las propiedades coligativas es que las mismas dependen del número de partículas presentes en la solución. Esto significa que si se tienen dos soluciones diferentes de distintas sustancias que posean la misma concentración, entonces las propiedades coligativas de las soluciones diferirán entre si, siendo el efecto mayor en la solución que posea el mayor número de partículas.

En una solución ideal, la entalpía molar de vaporización $\Delta_{vap}H_m$ del solvente es independiente de la concentración del soluto. Lo mismo debe esperarse de la capacidad calorífica del solvente en este tipo de soluciones.

Pero las aguas naturales no son soluciones ideales. Además, la presencia de iones determina un apartamiento muy importante de la idealidad como consecuencia de las interacciones entre la carga del ión y el dipolo de la molécula de agua.

2.5 Propiedades químicas y fisicoquímicas del agua y de aguas marinas

El agua es una sustancia esencial para la vida. No solo es el compuesto que existe en mayor abundancia en la Tierra, sino que es el principal constituyente de todos los organismos vivos. Un 70 % de agua está presente en los tejidos y fluidos de los seres vivos.

2.5.1 Salinidad

Es importante recordar que un porcentaje importante del agua en el planeta se halla en los océanos. Las aguas naturales poseen propiedades similares a las aguas marinas, pero estas últimas se pueden considerar soluciones acuosas con un importante contenido de sales. La composición de las aguas de mar, aunque relativamente similar en todas las regiones, puede variar por la evaporación, lluvia, régimen de las aguas de río que llegan al mar, material particulado transportado por los vientos marinos desde las regiones continentales, procesos biogeoquímicos, etc, entre los más frecuentes.

En aguas de mar, las especies iónicas más abundante que corresponden aproximadamente al 99% de la composición salina son los iones cloruro, sodio, sulfato, magnesio, calcio y potasio.

Mientras que las propiedades de una sustancia pura dependen de la temperatura y la presión, como analizaremos más adelante, para las aguas marinas es necesario introducir la concentración de sales o, lo que es equivalente, su salinidad.

La salinidad es una magnitud adimensional y expresa la masa de sal disuelta por unidad de masa de agua de mar. La salinidad de estas aguas es del orden de 35 g de sal por kg de agua, esto es aproximadamente 3,5% de sal cada 96,5% de agua expresada en g/100 g de solución. Por ser esta una magnitud importante para analizar las aguas marinas, la definición de salinidad ha sido objeto de mucha discusión. La salinidad está relacionada con el contenido de iones haluros, fundamentalmente cloruro. Por este motivo, se define como *clorinidad* a la cantidad total de gramos de cloruro por kilogramo de agua del mar. Las concentraciones de ioduro y bromuro se expresan en términos de la de cloruro. La UNESCO, conjuntamente con otras instituciones, recomendaron hacia 1965 la expresión entre ambas cantidades, definida como $S=1,080655 \cdot (Cl)$. En esta ecuación (Cl) indica la clorinidad, y la misma puede medirse mediante métodos analíticos convencionales. Así, (Cl) es la masa de plata requerida para precipitar completamente a las halógenos solubles en 0,3285234 kg de una muestra de agua de mar.

Sin embargo, la medida analítica por titulación de la clorinidad ha sido desplazada por las que resultan de medidas de conductividad eléctrica. Este punto se tratará al analizar las propiedades conductimétricas de las aguas.

Las propiedades fisicoquímicas de las aguas marinas difieren de la correspondiente al agua de consumo, de tal manera que se requiere un conocimiento detallado de estas diferencias para el análisis ambiental sobre el impacto de la contaminación y sus efectos sobre la biota.

Para las aguas marinas las temperaturas promedio quedan comprendidas entre 0 y 40°C y de salinidad entre 0 y 40 $g.kg^{-1}$. Esto no excluye regiones donde la salinidad sea mayor, como lo es el caso del Mar Muerto, en Asia, donde la concentración salina es del orden de la de saturación.

La composición salina del agua de mar se presenta en la Fig. 2.7

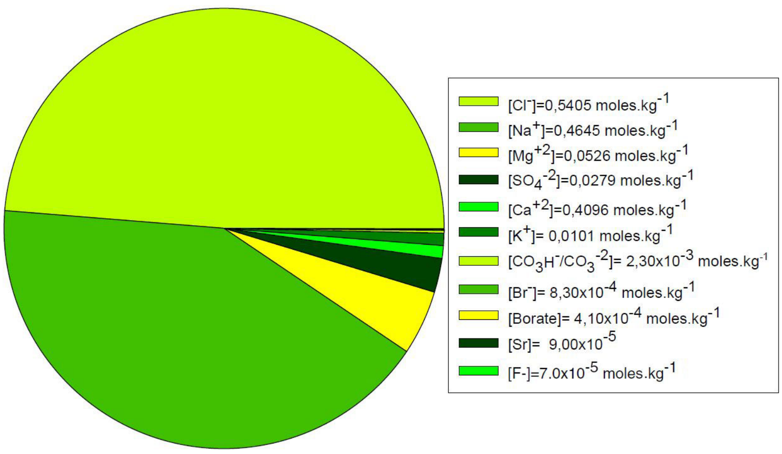


Fig. 2.7: Composición del agua de mar para una salinidad S ≈ 35 $g.kg^{-1}$. Las concentraciones de las especies iónicas se dan en unidades de molalidad. En esta Figura no se indican otros constituyentes de importancia para la biota, como lo son los PO_4^{-3}, HPO_4^{2-}, NO_3^-,NO_2^-, NH_4^+, silicatos. Estas especies inorgánicas son esenciales para el desarrollo de los organismos marinos. Bajo la designación de boratos se incluyen $B(OH)_3$ y $B(OH)_4^-$. (datos, http://www.britannica.com/science/seawater/Dissolved-inorganic-substances)

Analizando el equilibrio entre el vapor de agua y el agua de mar, es de esperar que la presión de vapor del agua disminuya con la salinidad, tal como se observa a continuación para la presión de vapor a 20 °C.

S	0,0000	10,0000	20,0000	30,0000	40,0000	50,0000
p/kPa	2,3390	2,3250	2,3120	2,2980	2,2840	2,2700

En la Fig. 2.8 se observa la dependencia de la presión de vapor versus la salinidad. Los datos corresponden a la temperatura de 20 °C. Este resultado es el esperable para cualquier propiedad coligativa, cuyo valor depende del número de partículas presentes y en estos casos, las disminuciones serán mayores que las correspondientes a solutos orgánicos debido que por cada fórmula gramo de un electrolito disuelto, habrá un mayor número de partículas. Por ejemplo, si consideramos como mayor constituyente al NaCl, el descenso de la temperatura de fusión será al menos del orden del doble del que se mide en una solución, por ejemplo, de glucosa de la misma concentración. El cociente de los descensos relativos está relacionado con el factor empírico **i** de Van't Hoff (A.L. Capparelli, Fisicoquímica Básica, EDULP, 2012)

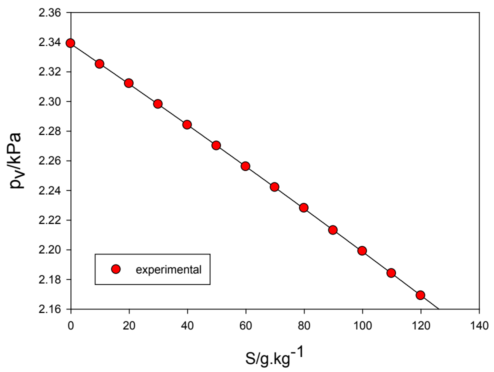


Fig. 2.8: Comportamiento de la presión de vapor de agua sobre agua marina como función de la salinidad (S).

La capacidad calorífica de esta sustancia es elevada comparada con la mayoría de los líquidos, a excepción del amoníaco. Cuando se comparan los valores de esta propiedad del agua pura y del agua de mar, 74,7 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ a temperatura y presión ambiente y a 2°C vale 70,80 $J.K^{-1}.mol^{-1}$. Esta propiedad disminuye con la temperatura, la salinidad y la presión. Su valor permite que una fracción de la radiación térmica en el espectro solar pueda ser almacenada en las moléculas de agua sin cambio apreciable en la temperatura. Esta situación se invierte cuando la atmósfera se enfría, por lo que el proceso es equivalente a un termo-regulador del ambiente. En las regiones costeras la temperatura, por este efecto regulador, no cambia apreciablemente como en las regiones mediterráneas.

La entalpía de vaporización del agua marina es del orden de un 4 a 5% menor que la del agua pura. Así, a 20°C, la entalpía de vaporización del agua pura vale 44,6 $kJ.mol^{-1}$ y la del agua de mar 42,6 $kJ.mol^{-1}$. A 100°C va desde 41 $kJ.mol^{-1}$ en agua pura a 39,4 $kJ.mol^{-1}$.

El proceso de evaporación de moléculas de agua desde las aguas marinas a la atmósfera y la condensación bajo la forma de lluvia es un mecanismos importante para la transferencia de calor desde el océano a la atmósfera. La energía térmica transferida se redistribuye en distintas regiones del planeta. Este mecanismo determina que en función de las velocidades de evaporación o de condensación, regiones del planeta puedan ser cálidas o frías. Así, si la condensación es más relevante que la evaporación, el calor liberado en la condensación (≈ -45 kJ.mol^{-1} a 20°C) tiende a calentar el área donde se produce la precipitación. Por el contrario, si la evaporación es dominante, las áreas se enfrían, pues este proceso es endotérmico.

La disminución de la entalpía de vaporización en función de la salinidad ha sido detalladamente estudiada. Así, se han propuesto numeosas expresiones empíricas para esta dependencia, una de las cuales se indica en la Ec. 2.8 (M. H Sharqawy,J. H. Lienhard & S. M. Zubair. "The thermophysical properties of seawater: A review of existing correlations and data." Desalination and Water Treatment, **16** (2010) 354–380),

$$\left(H_{sw} - H_{w}\right)/\, J \cdot kg^{-1} = -\left[S \cdot \left(27062{,}623 + S\right) + S \cdot \left(4835{,}675 + S\right) \times t(°C)\right] \qquad \text{Ec. 2.8}$$

Esta expresión es válida entre 10 y 120 °C y salinidad entre 0 ≤ S ≤ 120 g·kg^{-1}.

Agua sólida. Hielo marino. Efecto de la salinidad

El comportamiento del agua sólida con la presión es complejo. En la Fig. 2.9 se esquematiza el diagrama de fases en intervalo de presiones entre -60°C y 20°C y presiones del orden de 1 a 10000 atm. En la Tabla 2.3 se describen las distintas fases del agua sólida.

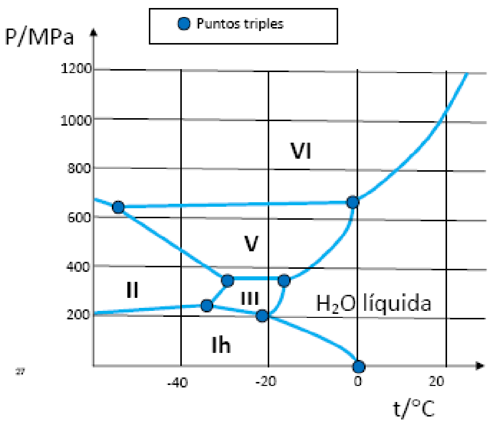


Fig. 2.9: Diagrama de fases del agua donde se describe el comportamiento experimental para esta sustancia en el intervalo de temperatura comprendido entre -60° a 20 °C y presiones entre 1 atm y 10000 atm.

La fase *hielo I_h* (hexagonal) es la forma en la que se presenta en condiciones normales, y es la que se separa del agua pura durante la congelación. Sin embargo la forma cúbica, llamada *hielo* ***I_c*** se puede estudiar a temperaturas menores a los -80°C y a presiones del orden de la atmosférica.

La formación de nubes de cristales de hielo en la atmósfera terrestre se origina en la nucleación homogenea del hielo en gotas y se presupone que conduce a la generación de hielo hexagonal (*I_h*). Actualmente se admite que en las condiciones de presión y de bajas temperatura en la alta atmósfera pueda formarse la forma *I_c*. En estudios realizados en

condiciones de laboratorio muestran que el I_c se forma cuando gotas agua pura de dimensiones de orden del micrón y soluciones acuosas se enfrían homegeneamente a velocidad de enfriamientopropias de las halladas en la alta atmósfera a temperaturas menores a -83 °C. Normalmente se forman a alturas del orden o mayores a 20 km de altura.

La forma cúbica del hielo I_c, que es metaestable, con una presión de sublimación levemente superior a la de la fase I_h, se ha propuesto que se forma en nubes en la alta atmósfera por condensación de vapor de agua. La densidad de esta fase es muy similar a la de la forma hexagonal (B. Murray et al,"*The formation of cubic ice under condition relevant to Earth's atmosphere"*, Nature, **434** (2005), 202-205)

En las condiciones existentes en la alta atmósfera, consideraciones termodinámicas sugieren que la energía libre de formación de hielo I_c es más favorable que la asociada con la formación de I_h, y se ha sugerido que la primera se forma con mayores chances en presencia de campos eléctricos.

Tabla 2.3: Fases del agua sólida

Fases en equilibrio	Presión/atm	t/°C	Propiedades de las fases sólidas
Agua líquida-hielo I_h-vapor de agua	0,006	0,01	Hielo I_h: cristales hexagonales, densidad 0,917 g/cm³, presenta enlaces hidrógenos distribuidos aleatoriamente.
Agua líquida-hielo I_h-hielo III	$2{,}1\times10^3$	- 22	Hielo III: cristales tetragonales, con estructura ordenada, densidad 1,16 g.cm^3 a 345×10^3 atm.
Agua líquida-hielo III- hielo V	$3{,}5\times10^3$	- 17	Hielo V: cristales monoclínicos
Agua líquida-hielo V- hielo VI	$6{,}2\times10^3$	0,16	Hielo VI: cristales tetragonales.
Hielo Ih-hielo II-hielo III	$2{,}1\times10^3$	- 35	Hielo II: Cristales romboédricos con estructura altamente ordenada.
Hielo II-hielo III-hielo V	$3{,}4\times10^3$	- 24	El hielo IV es una forma metaestable (romboédrica).
Hielo II-hielo V-hielo VI	$6{,}2\times10^3$	- 70	

La presencia de sales en las aguas de mar produce una disminución de la temperatura de fusión de estos hielos, que por si mismo son una fuente natural de agua pura. La presencia de estas regiones heladas sobre la superficie de. son de relieve para evitar el enfriamiento excesivo de las aguas del mar.

El descenso de la temperatura de fusión o descenso crioscopico ΔT_c del agua puede ser analizada sobre la base del descenso de la presión de vapor del vapor de agua. Para una solución ideal a bajas concentraciones de molalidad m (número de moles por cada 1000 g de agua), $\Delta T_c = k_c.m$ donde k_c es la constante crioscópica definida como

$$k_c = \frac{RT_{f,w}^2 \cdot M_1}{\Delta_m H_{f,w}^* \cdot 1000} \qquad \text{Ec. 2.9}$$

Para el H_2O, la entalpía de fusión del agua pura vale 6,02 kJ.mol^{-1} a 273,15 K y la masa molar es 18,01528 g.mol^{-1}. Por lo tanto, la constante crioscópica del agua se evalúa a partir de la Ec. 2.9. Luego

$$k_c / K.kg.mol^{-1} = \frac{8.31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 273.15^2 K^2 \cdot 18{,}01528 g \cdot mol^{-1}}{6{,}02 \times 10^3 J \cdot mol^{-1} \cdot 1000 g \cdot kg^{-1}} = 1{,}853\ K \cdot kg \cdot mol^{-1}$$

Pero el agua de mar es una solución salina, por la que el número de partículas que aporta es mayor que el que surge del análisis que conduce a la Ec. 2.8 (A.L. Capparelli, Fisicoquímica Básica, EDULP, UNLP, 2011). Como se comentara previamente, Van't Hoff introdujo el parámetro empirico **i**, que lleva su nombre, de manera que el descenso crioscópico se exprea como ΔT_c=**i**·k_c.m. Así, para una solución 1 molal de NaCl en agua, el factor es del orden de 2, pues el NaCl aporta el doble de partículas (iones) que un no electrolito. Por lo tanto, ΔT_c/K = ΔT_c/°C = 2·1,853.1 = 3,7.

En promedio, el agua de mar contiene del orden de 3,1% de NaCl, la especie salina más abundante. La concentración molal en esta especie es del orden de 0,55 mol·kg^{-1}. Tomando el factor i≈2, debería esperarse que la temperatura de fusión del agua sólida con el agua de mar sea (tomando como cero en la escala centígrada para el agua pura),

$$t_{f,sw} / °C = t_{f,w} - 2 \cdot 1{,}853\ K \cdot kg \cdot mol^{-1} \cdot 0{,}55\ mol \cdot kg^{-1} = -2{,}03$$

Este valor es del orden medido en la congelación de una muestra de agua de mar (-1,8°C). Sin embargo, se han registrado valores aún menores.

El agua de mar congelada suele llamarse hielo marino. Esta masa congelada se observa fija en regiones costeras o semetida a las corrientes marinas, bajo la forma de témpanos. Los cambios de fase que experimenta juegan un papel importante en el proceso de estabilizar el clima global. Durante el verano, su superficie refleja intensamente la luz solar mientras que tiene un papel de aislante en el invierno impidiendo que el agua disminuya en mayor proporción la temperatura del agua por debajo de la capa de hielo. Tanto el hielo o la nieve, reflejan la luz solar en una capa muy delgada de su superficie, lo que le confiere el color blanco que les caracteriza.

2.5.2 Constante dieléctrica

El agua es un excelente solvente, posee una constante dieléctrica (ε_r) elevada en comparación con otros líquidos comunes, particularmente orgánicos.

En la Tabla 2.4 se presentan valores de constantes dieléctricas de sustancias orgánicas simples, algunos de ellos contaminantes y se le compara con la correspondiente al agua.

Tabla 2.4 Constantes dieléctricas de sustancias orgánicas a 25°C y 1 atm.

Líquido	Agua	Tolueno	Acetona	Etanol	Metanol	Cloroformo	Benceno
ε_r	78,5	2,34	30,3	24,3	31,6	4,45	2,272

En general existe una correlación entre constante dieléctrica y el momento dipolar de las sustancias. A mayor momento dipolar, mayor valor de ε_r.

Este elevado valor de la constante dieléctrica favorece la disolución y estabilidad de los iones en solución acuosa al apantallar las fuerzas electrostáticas entre las partículas cargadas y solvatar en alguna extensión a los iones en sus soluciones.

El segundo factor que disminuye el valor de la constante dieléctrica del agua es la presencia de iones. La experiencia muestra que ε_r disminuye con la concentración salina, y su valor, para la misma concentración de electrolito, es menor cuando la carga de los iones es más alta.

La importancia del comportamiento de la constante dieléctrica con la temperatura y la concentración salina permite establecer las bases para monitorear la superficie del mar desde el espacio y desarrollar modelos precisos para conocer la emisividad de la superficie marina (http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20120009883.pdf).

Interacción ión-agua

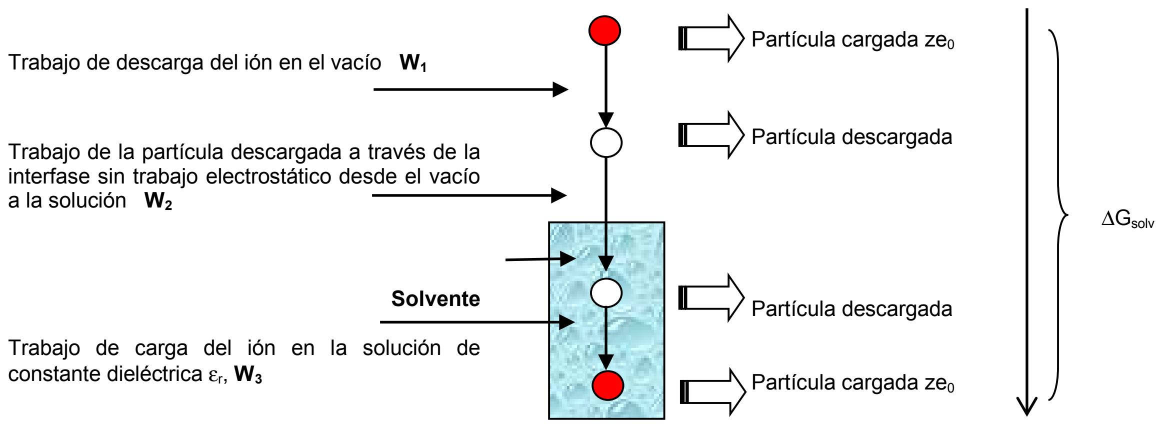
Una solución debe cumplir con el principio de electroneutralidad, aunque contenga cargas eléctricas por la presencia de un electrolito.

La incorporación de iones, produce efectos notables sobre este tipo de estructuras, pudiendo clasificarse a los mismos como formadores o destructores de la estructura del agua.

El tipo de interacción que gobierna el comportamiento de los iones en solución resultan del dipolo permanente de la molécula de agua y un partícula cargada (ión). En soluciones, a estas interacciones deben sumársele las resultantes entre dipolo-dipolo entre las moléculas de agua e ión-ión (solvatados en alguna extensión). Las moléculas de agua se reorganizan en lo que se denomina esfera o capa de hidratación, y en este proceso, las moléculas poseen una estructura diferente a la del seno de la fase. Una fracción de moléculas de agua orientadas en esta primera capa de solvatación acompaña al ión en presencia de un campo eléctrico, puede intercambiarse con las moléculas de agua que le rodea, y tiene menor capacidad de orientarse frente a un campo eléctrico externo, provocando una disminución local de la constante dieléctrica del medio y una densidad local mayor que la del seno de la fase. El campo eléctrico del ión ejerce un efecto polarizante sobre su entorno denominado *electrostricción*, que es importante en distintos tipos de procesos, tal como en la cinética de las reacciones químicas entre iones.

Debido a que los iones se hidratan en alguna extensión, este proceso va acompañado de un disminución de la entalpía, entropía del sistema y de la energía libre de solvatación ΔG_{solv}. Esta disminución en la energía libre implica la estabilidad termodinámica de la solución acuosa.

Max Born (Alemania, 1882-1970, Premio Nobel de Física en 1954) propuso un modelo sencillo que explica los factores que intervienen en este proceso. Entre ellos, los más importantes son la constante dieléctrica, su dependencia con la temperatura y el radio aparente del ión, considerado como una esfera rígida con una carga ze_0. El modelo implica que las contribuciones de cationes y de aniones son separables, condición que es válida en soluciones a dilución infinita, esto es a concentraciones $c \rightarrow 0$. El proceso propuesto por Born para explicar la estabilidad de los iones implica las siguientes etapas,



El trabajo total es la suma de W_1, W_2 y W_3. Este trabajo es ahora el valor del ΔG_{solv},

El trabajo de descarga del ión de carga ze_0 y radio aparente r, se plantea en el vacío, donde la constante dieléctrica $\varepsilon_r = 1$, y atento a las leyes básicas de la electrostática (Ec. 2.10),

$$w_{descarga} = W_1 = -\int_0^{ze_0} \phi_{vacío} dq = -\frac{(z\,e_0)^2}{2\cdot(4\pi\varepsilon_0)\,r} \quad \text{donde } \phi_{vacío} \propto q/r \qquad \text{Ec. 2.10}$$

La partícula descargada puede ahora ser transferida a través de la interfase a la solución, y como no tiene carga, no aparecen efectos de polarización en la interfase. Por lo tanto $W_2=0$. Finalmente la partícula se vuelve a cargar en la solución, donde la constante dieléctrica ε_r es la del solvente (hipótesis que es aplicable a una solución infinitamente diluida). Este trabajo se calcula como se indica en la Ec. 2.11. .

$$w_{carga} = W_3 = \int_0^{ze_0} \phi_{vacío} dq = \frac{(z\,e_0)^2}{2\,\varepsilon\, r} \quad con \quad \varepsilon = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r \qquad \text{Ec. 2.11}$$

Finalmente (Ec. 2.12)

$$\Delta G_{solv} = -\frac{(z\,e_0)^2 N_0}{2r}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad \text{Ec. 2.12}$$

Recordando que $\Delta S_{solv} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{solv}}{\partial T}\right)_p$ se obtiene

$$\Delta S_{solv} = \frac{(z\,e_0)^2 N_0}{2r}\frac{1}{\varepsilon^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{p\,p} \qquad \text{Ec. 2.13}$$

Lo que permite evaluar $\Delta H_{solv} = \Delta G_{solv} + T.\Delta S_{solv}$.

En consecuencia, se requiere conocer la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura. En el caso de agua, $(\partial \ln\varepsilon/\partial T) = -4{,}63\times10^{-3}\ K^{-1}$. Esta dependencia experimental implica una disminución de la constante dieléctrica con el aumento de la temperatura. La dependencia de estas propiedades termodinámicas con el radio del ión es compatible con la

observación experimental. *Luego, a menor radio aparente del ión, más negativa deben ser las entalpías de solvatación (hidratación en este caso), la entropía y la energía libre de hidratación*.

La incorporación de iones, produce efectos notables sobre este tipo de estructuras, pudiendo clasificarse a los mismos como formadores (agente cosmotrópico) o destructores de la estructura (agente caotrópico) del agua. La clasificación se basa cualitativamente en mayor alcance de las interacciones ión-dipolo presentes en las soluciones acuosas. Sin embargo, aunque se emplea frecuentemente, estas ideas han sido objeto de numerosos análisis y críticas por parte de distintos grupos de investigadores (ver por ejemplo, Y. Marcus, *Chem. Rev.* **109** (2009), 1346–1370).

Los iones (y sustancias caotrópicas) desorganizan la estructura tridimensional del agua. Esta capacidad favorece la solubilidad de sustancias de carácter no polar y biomoléculas, la que es aprovechada en estudios biológicos.

Los iones (y sustancias cosmotrópicas) contribuyen a la estabilidad, a incrementar las interacciones entre las moléculas de agua y a estabilizar las interacciones intramoleculares en macromoléculas.

Las especies formadoras de estructura incrementan los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua. Entre los cationes y aniones que juegan este tipo de papel se hallan aquellas especies fuertemente hidratadas, como por ejemplo los iones Li^+, Na^+, F^-. Por su lado, los iones menos hidratados tienden a disminuir la estructura de enlaces hidrógeno, como los son los iones K^+. Rb^+, Cs^+, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, entre los más conocidos. Estos comportamientos afectan, por ejemplo, la viscosidad de sus soluciones.

Cuando se prepara una solución 1 M de un electrolito como $NaClO_4$, en el que está presente un ión "destructor" de estructura como el ClO_4^-, produce un efecto sobre la estructura del agua equivalente a aumentar la temperatura de la solución desde 25°C por encima de las 35°C (G.E. Walrafen, J. Chem. Phys, **52** (1970) 4176-4198).

En general se considera que el ión Na^+ se halla en el límite entre ambas clasificaciones. Una situación similar se presenta con el aumento de la presión sobre agua líquida.

El grado de estructura vía enlace hidrógeno se observa en el incremento o la disminución de la viscosidad del agua frente al agregado de electrolitos y en las entropías de solvatación (Ec. 2.12) que se analizarán a contribución. El efecto de los iones sobre la viscosidad se analizará en la sección 2.5.4 de este capítulo.

La entropía de solvatación se considera como la suma de la contribución debida al ion $\Delta S_{ión}$ por un lado y a las moléculas de agua ΔS_w. La contribución debida a las moléculas de agua se obtiene como $\Delta S_w = \Delta S_{hid} - \Delta S_{ion}$. El valor del $-\Delta S_{ion}$ se puede evaluar considerando la variación de entropía de un gas inerte isoelectrónico que se disuelve en agua. En este proceso hay cambio en la contribución de la entropía traslacional $\Delta S_t^{\varnothing}$. Su valor es 0,615 $S_t^{\varnothing}$. Si el ión es polinuclear, debe restarse también la contribución rotacional, ya que al pasar de la fase gaseosa a la líquida, esta contribución disminuye. Su valor no está completamente determinando. Cuando esta diferencia es positiva, se dice que el ión tiende a desarmar la estructura del agua, pero si es negativa, el efecto es opuesto, esto es, se incrementa el grado de ordenamiento de estas moléculas. En general, cuando

la temperatura asciende, el ΔS_w se incrementa (se hace más positivo), pues a mayor temperatura, la estructura del agua se hace menos evidente, por lo que el ión tiene menos efecto en el proceso de impactar en la estructura del H_2O.

Los hechos experimentales indican que las moléculas de agua tienden a ordenarse para iones monovalentes pequeños, pero este efecto es menor u opuesto para iones monovalentes de mayor tamaño. En estos hechos, los químicos suelen hablar de la importancia del potencial iónico, medido por la relación carga/radio. Para la misma carga, los iones de menor carga tendrán un potencial iónico mayor, y por lo tanto un efecto más importante sobre la distribución de los dipolos del agua, o la polarizabilidad de las moléculas de un solvente sin momento dipolar, tal como se puede apreciar en las Ec. 2.11 y 2.12.

2.5.3 Tensión superficial

La tensión superficial del agua es, entre los líquidos simples, una de las mayores. Para agua a 25°C y 1 atm, la tensión superficial es ≈72 $N{\cdot}m^{-2}$ = 72 $dinas{\cdot}cm^{-1}$. Para muchos compuestos orgánicos, el valor de esta propiedad se halla entre las 20-30 $dinas{\cdot}cm^{-1}$. Las tensiones superficiales del benceno (C_6H_6), tetracloruro de carbono (CCl_4) y parafina valen respectivamente 28,2; 26,15 y 31,3 $dinas{\cdot}cm^{-1}$.

La tensión superficial disminuye con el aumento de la temperatura, anulándose en el punto crítico ya que la interfase entre el líquido y la fase gaseosa desaparece en esas condiciones. En la Tabla 2.5 se muestran valores de tensión superficial del agua con la temperatura.

Tabla 2.5: Dependencia de la tensión superficial de agua con la temperatura entre 0 y 100°C

t/°C	0	5	15	25	50	70	80	100
γ/mN,m^{-1}	75,6	74,9	73,49	71,97	67,91	64,4	62,6	58,9

La presencia de sustancias orgánicas parcialmente solubles disminuye la tensión superficial del agua. Por ejemplo, el agregado de n-butanol va acompañado con una disminución del valor de esa propiedad hasta que la concentración corresponde a la de saturación de la fase acuosa, a partir de la cual se produce una separación de fases (Tabla 2.6).

Tabla 2.6: Tensión superficial de soluciones de n-butanol en agua a 25°C y 1 atm. Datos de literatura, W. Harkins and R Wampler, JACS, 53 (1931) 850-859.

molalidad (m)	0,00329	0,01320	0,0536	0,1050	0,2110	0,4330	38,87
a_2	0,00328	0,01304	0,05184	0,09892	0,19277	0,37961	0,8540
γ/mN.m^{-1}	72,80	70,80	63,14	56,31	48,08	38,87	29,87

Recordando que el cambio de energía libre en la interfase debe incluir la energía libre superficial $\gamma{\cdot}dA$,

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \gamma \cdot dA + \sum_k \mu_k dn_k \qquad \text{Ec. 2.14}$$

Integrando a p y T constantes y a composición constante, se debe satisfacer

$$G = \gamma \cdot A + \sum_k \mu_k n_k \qquad \text{Ec. 2.15}$$

Diferenciando la Ec. 2.15 se obtiene la relación de Gibbs-Duhem (A.L. Capparelli, Fisicoquímica Básica, EDULP, 2013), entonces

$$A \cdot d\gamma + \sum_k n_k d\mu_k = 0 \qquad \text{Ec. 2.16}$$

Al incorporar una sustancia que tiende a extenderse sobre la superficie, la tensión superficial se modifica. Así, para un sistema de dos componentes, 1 y 2, definiremos el exceso superficial como el número de moles (o de moléculas) del soluto (2) en la interfase como

$$\Gamma_2 = -\left(\frac{d\gamma}{d\mu_2}\right)_{T,p,A,n_1} = \frac{n_2}{A} \qquad \text{Ec. 2.17}$$

En este análisis, se considera que el exceso de moléculas del solvente (1) es cero. Como el potencial químico se expresa normalmente en términos de la actividad, $\mu_k=\mu_k°+RT\cdot\ln a_k$, , la Ec. 2.17 se puede escribir

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{d\gamma}{d\mu_2}\right)_{T,p,A,n_1} = \frac{n_2}{A} \Rightarrow \left(\frac{d\gamma}{d\ln a_2}\right)_{T,p,A,n_1} = -RT\cdot\Gamma_2 \qquad \text{Ec. 2.18}$$

La Ec. 2.18 se conoce como ***isoterma de adsorción de Gibbs***, y expresa la cantidad en exceso de un soluto respecto del solvente presente en la interfase como consecuencia de un proceso de adsorción es esa interfase.

El análisis del exceso superficial con la concentración permite evaluar en la concentración de saturación el área transversal de la molécula del soluto.

Con la información en la Tabla 2.6, es posible evaluar el exceso superficial para la concentración de saturación. Este valor es $\Gamma_2\approx$ 6,3×10^{-6} moles·m^{-2}, y multiplicando por el número de Avogadro N_0 = 6,023×10^{23}, se puede estimar el número de moléculas en exceso por unidad de área. Así, $\Gamma_2\approx$ 3,8×10^{18} moles·m^{-2}. Su inversa permite conocer la sección transversal Ω de la molécula de n-butanol. El resultado, Ω= 1/$\Gamma_2\approx$ 2,6×10^{-19} m^2.

Es conocido que el agua y el aceite no se mezclan, que líquidos como la vaselina tampoco se mezcla con esta sustancia polar. Otra sustancia no polar es el petróleo, que no se disuelve en agua, aunque sí lo hace en los aceites naturales que recubren la piel de animales marinos, produciendo un daño ambiental y ecológico considerable, que son de conocimiento público tanto a través de medios gráficos como audiovisuales.

Las lagartijas, por ejemplo, pueden correr con suficiente rapidez sobre superficies acuosas sin hundirse, siendo un ejemplo clásico de cómo actúa la tensión superficial.

Algunos organismos, como insectos cuya primera etapa de vida es acuática, se las ingenian para modificar la tensión superficial del agua para su propio beneficio. En estado larval, estos insectos están cubiertos por una película hidrofílica, que permite intercambios gaseosos (O_2, CO_2), pero que en el proceso de desarrollo lo modifican a un film hidrofóbico, permitiendo que la interacción desfavorable con el agua las arrastre a la superficie donde flotan para luego

moverse hacia la orilla de los cursos de agua. Un ejemplo importante es el mosquito en su estado larval. Dado el impacto en la salud de las infecciones transmitidas por mosquitos, la aplicación de insecticidas en superficies acuáticas para la eliminación de las larvas es un mecanismo que ha contribuido a la contaminación ambiental.

Sin embargo, las interacciones llamadas hidrofílicas e hidrofóbicas determinan algunos comportamientos generales de las aguas.

Como se explicara, el agua es una sustancia polar, presenta un importante momento dipolar y además los enlaces de hidrógeno permiten mecanismos de interacción muy versátiles. El agua interactúa favorablemente con moléculas que presenten momento dipolar, que puedan ser fácilmente polarizables o que muestren cargas netas (iones). Por el contrario, estas interacciones son muy débiles o inexistentes cuando la molécula de agua interactúa con sustancias no polares o con muy baja polaridad. En el primer caso se habla de interacciones hidrofílicas y en el segundo de interacciones hidrofóbicas.

2.5.3.1.- Tensión superficial de soluciones de electrolitos y agua de mar

En el caso de incorporar un electrolito, la tensión superficial se incrementa con su concentración. En la literatura se han propuesto distintas ecuaciones para describir el comportamiento de esta propiedad con la concentración del electrolito. Muchas se aplican a aguas de mar. Así, por ejemplo, la Ec.2.19 corresponde a una de las posibles expresiones que da cuenta cómo varía esta propiedad con la temperatura (t/°C) y la salinidad (S/g) por kg de agua marina (sw) (M. H Sharqawy,J. H. Lienhard & S. M. Zubair. "The thermophysical properties of seawater: A review of existing correlations and data." Desalination and Water Treatment, **16** (2010) 354–380).

$$\frac{\gamma_{sw}}{\gamma_w} \approx 1 + (0{,}00946 + 0{,}000226 \times t) \cdot \ln(1 + 0{,}0331 \times S) \qquad \text{Ec. 2.19}$$

Esta ecuación es válida para el intervalo de salinidad comprendido entre 0 y 40 g de sal cada kg de agua de mar y en el intervalo 0 < t/°C < 40). El comportamiento de la relación predicha por la Ec. 2.19 se representa en la Fig. 2.10.

Este tipo de correlaciones no han incorporado el efecto de la materia orgánica, surfactantes por ejemplo, presente en agua de mar. En consecuencia, es necesario incrementar el conocimiento experimental de estas propiedades, ya que juegan un papel importante en las aguas de mar.

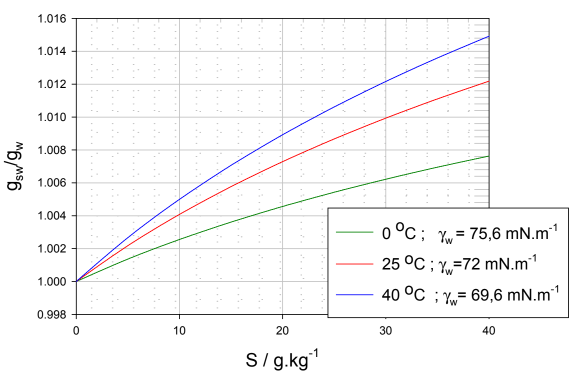


Fig. 2.10: Variación de la relación γ_{sw}/γ_w como función de la salinidad del agua de mar.

El conocimiento de la tensión superficial de aguas de mar, como de aguas con alto contenido de sales es valioso en el diseño de procesos de desalinización de aguas.

En la literatura especializada existe suficiente información sobre el comportamiento de la tensión superficial de soluciones de electrolitos.

El agua de mar es una solución en la que las especies dominantes son los iones Na^{+}, K^{+}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Cl^{-} y SO_4^{-2} tal como se muestra en la Fig. 2.7. Su tensión superficial a 20 °C vale aproximadamente 72,93 $mN.m^{-1}$ (72,93 $dinas.cm^{-1}$), libre de la presencia de compuestos orgánicos varios y organismos presentes en el agua de mar. Este valor es mayor que el del agua pura a la misma temperatura (72,74 $dinas.cm^{-1}$). Este hecho pone en evidencia que los iones producen un impacto significativo en la interfase del agua. En virtud de que el agua de mar contiene un porcentaje elevado de NaCl, es interesante observar cómo se modifica la tensión superficial ante el agregado de este electrolito. Los valores obtenidos a 20 °C y a presión atmosférica se muestran en la Tabla 2.7 para soluciones de NaCl y de otros electrolitos y en la Fig. 2.11 se muestra la dependencia lineal existente entre la tensión superficial y la concentración del electrolito.

En la Fig. 2.11 se aprecia que el incremento en la tensión superficial depende de ambos tipos de iones, pero la experiencia muestra que esta interacción es mayor para los aniones. Los modelos más primitivos elaborados por L. Onsager *et al* (*J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 528) se basaban en consideraciones electrostáticas sencillas, en el que la presencia de cargas en las cercanías de la interfase producían una carga imagen fuera de la interfase generándose una repulsión igual para ambas especies iónicas. Sin embargo, esto no es así, pues los cationes tienden a ser desplazados de la interfase en mayor extensión que los aniones.

Estos valores para la pendiente pueden ser comparados con otros de la literatura y de análisis teóricos. Weissenborn *et al* (*J. Colloid Interface Sci. 184*, (**1996**) 550-563) evaluaron para NaCl, KCl y NaI los valores de 2,08, 1,85 y 1,23 $nN.m^{-1}.dm^{3}.mol^{-1}$, mientras que los valores teóricos correspondientes son 2,10;1,90 y 1,24 en las mismas unidades.

Tabla 2.7: Tensión superficial de soluciones acuosas de electrolitos a 20°C. $\gamma 0$ es la tensión superficial del agua pura (Fuente: Robert Aveyard et al, Trans. Faraday Soc, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I , 72, (1976), 1609-1617)

NaCl							
m/$molkg^{-1}$	0,101	0,202	0,352	0,504	0,76	0,968	1,022
(γ-γ_0) $mN.m^{-1}$	0,19	0,35	0,64	0,89	1,22	1,64	1,83

KCl					NaI					
m/$molkg^{-1}$	0,20	0,530	0,801	1,345	0,102	0,205	0,350	0,527	0,695	0,858
(γ-γ_0) $mN.m^{-1}$	0,37	0,94	1,22	2,18	0.21	0,25	0,46	0,75	0,88	1,07

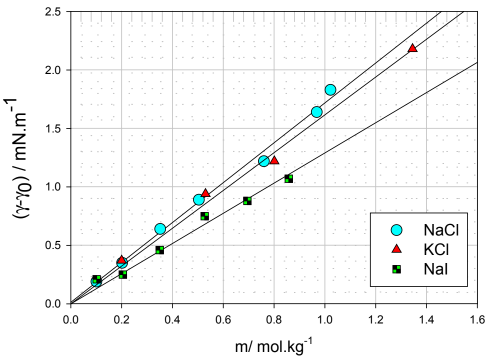


Fig. 2.11: Dependencia de la tensión superficial de soluciones de NaCl, KCl y NaI a 20 °C. Las pendientes $\left(\frac{d\gamma}{dm}\right)_{T,p,A,n_1}$ expresadas en nN.m^{-1}.kg.mol^{-1} son:

NaCl: 1.71
KCl : 1.62
NaI : 1.29

Estas diferencias entre distintos autores se genera en la diversidad de técnicas para el análisis de esta propiedad.

Además, la elección de la base de datos para seleccionar los coeficientes $\left(\frac{d\gamma}{dm}\right)$ para proponer las contribuciones de los distintos iones a la interfase es un factor decisivo.

La interfase de las soluciones acuosas está constituida por aire, saturada o no, con vapor de agua y la fase acuosa, caracterizada por un espesor del orden del orden de 10^{-9} m (1 nm). Al disolverse el electrolito, los iones pueden ser adsorbidos positivamente o negativamente en dicha interfase. Para esta interfase vale la isoterma de adsorción de Gibbs (Ec. 2.17). En general, la tensión interfacial aumenta, por lo que la sorción se dice que es negativa (Fig. 2.11). En soluciones diluidas, la actividad del electrolito se puede aproximar a la concentración molal y aún a la molar, de manera que el término $\left(\frac{d\gamma}{dm}\right)_{T,p,A,n_1} \approx \left(\frac{d\gamma}{dc_2}\right)_{T,p,A,n_1}$ juega un papel relevante en este análisis de la interfase solución-aire. La γ aumenta con la concentración, observándose que $\gamma = \gamma_0 + k \cdot c_2$, siendo γ_0 la tensión superficial del agua pura. Esta relación es lineal hasta concentraciones del orden de 1 a 2 M. La pendiente $k = \left(\frac{d\gamma}{dc_2}\right)_{T,p,A,n_1}$ depende de la naturaleza del electrolito y sus unidades se expresan como mN.m^{-1}.mo^{-1}.dm^3 cuando c_2 se expresa en moles por litro de solución. En virtud de los distintos grados de solvatación de cationes y aniones, podría esperarse que, de manera similar a otras propiedades de los electrolitos, k puede considerarse separable en las contribuciones de estas especies. Por lo tanto, se puede proponer que $k=k_+ + k_-$ para un electrolito 1:1, pero que se puede generalizar considerando un electrolito $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$. En este caso, $k=\nu_+k_+ + \nu_-k_-$ siendo y el número de iones aportado por el electrolito en cuestión. Esta suposición se puede justificar a partir de la Ec. 2.15, $A \cdot d\gamma + \sum_k n_k d\mu_k = 0$, la sumatoria se extiende sobre las especies iónicas presentes recordando que para un $d\gamma = -RT \cdot \Gamma_2 d\ln a_2$ y aproximando la actividad a la concentración, $d\gamma \cong -RT \cdot \Gamma_2 d\ln c_2 = -RT.\Gamma_2 c_2^{-1} dc_2$. Para un electrolito, la actividad de la sal o del electrolito se relaciona con la actividad media del mismo mediante la expresión $a_2 = a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$.

Por ejemplo, para un electrolito 1:1 a bajas concentraciones, con $c_+=c_-=c$, $d\gamma \cong -RT\cdot\Gamma_+\cdot d\ln c_+ - RT.\Gamma_- d\ln c_- = -RT.(\Gamma_+ + \Gamma_-)\cdot c^{-1}\cdot dc = -RT\cdot\Gamma\cdot c^{-1}\cdot dc$, donde Γ_+ y Γ_- representan los excesos superficiales de cationes y aniones.

El exceso superficial del agua se toma como cero. A partir de la Ec. 2.17, y aproximando la actividad del electrolito y las actividades iónicas, por sus concentraciones es posible escribir, $d\gamma = -RT\cdot\Gamma_2\cdot d\ln c_2 \cong -RT\cdot\Gamma_+\cdot\nu_+ d\ln c_+ - RT.\Gamma_-\nu_- d\ln c_-$. De esta relación, puede obtenerse la expresión del tipo: $\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{T,p,A} \approx \nu_+\left(\frac{d\gamma}{dc_+}\right)_{T,p,A,n_-} + \nu_-\left(\frac{d\gamma}{dc_-}\right)_{T,p,A,n_+}$.

En este contexto, el comportamiento del H^+, Na^+, Cl^-, permite entender el comportamiento de la interfase tanto en agua naturales como en las aguas de océanos.

Por lo expresado anteriormente, si k>0, entonces γ se incrementa con la concentración del electrolito y el exceso es negativo. Este comportamiento se ha explicado sugiriendo que la concentración del electrolito en la interfase disminuye, por lo que los procesos que tienen lugar en la misma "expulsan" a los iones de dicha región.

Sin embargo, en los últimos años se ha realizado una revisión muy amplia del efecto de los iones en la interfase, por su papel en la formación de aerosoles sobre las aguas de mar y su potencial impacto en la química de la atmósfera.

La tensión superficial del agua interviene en el proceso de formación de burbujas cuando las olas del mar rompen en la orilla. Las burbujas se incorporan a la atmósfera, y al romperse se generan gotas de agua que son dispersadas en el aire. El papel de la tensión superficial, es determinante en la permanencia de gotas muy pequeñas en el aire, ya que la formación de gotas mayores no es un proceso espontáneo, a menos que las gotas superen un radio crítico propio del líquido o existan fluctuaciones significativas en la densidad, temperatura y/o presión. Este proceso permite una significativa interacción entre el agua de mar y la atmósfera, facilitando la incorporación de sales en la misma.

Se ha demostrado que algunos tipos de iones como el ioduro polarizables y de mayor radio tienden a aumentar su concentración en la región más externa de la interfase, mientras que iones más pequeños y menos polarizables pueden ser transferidos desde la interfase hacia el seno de la solución. Por otro lado, ácidos inorgánicos cuando se disuelven en agua reducen la tensión superficial.

El protón en agua forma el catión hidronio (H_3O^+). Medidas cinéticas sugieren que una representación más adecuada de esta especie se corresponde a un protón coordinado a 4 moléculas de agua, $H_9O_4^+$. Pero si el hidronio tiende a localizarse en la parte más externa de la interfase agua-aire, los protones tenderán a orientarse hacia el seno de la solución y el oxígeno hacia la fase gaseosa. Esta distribución en la densidad de carga, genera una diferencia de potencial eléctrico siempre presente en cualquier tipo de interfase.

Una clasificación de los iones, paralela a los ácidos y bases, son las de "fuertes o duros" y "blandos". Los cationes "duros" incluyen entre otros al H^+, Li^+, Na^+, K^+, iones de metales de

transición como el Ti(IV), Cr(III), Cr(VI) y entre los aniones al HO^-, F^-, Cl^-, CO_3^{-2}, principalmente. Estos iones poseen dimensiones o radios iónicos pequeños, bajo estado de oxidación, baja polarizabilidad y mayor electronegatividad. A mayor carga, mayor será la capa de hidratación del ión y por lo tanto estos iones tenderán a ser desplazados de esa región. Los llamados iones "blandos" poseen mayores dimensiones o radio iónico, estados de oxidación más bajo e incluso cero, alta polarizabilidad y baja electronegatividad, siendo el Au(I), Hg(II), Cd(II), SCN^-, I^- algunos de los ejemplos típicos.

La interfase aire-agua no es un plano límite como se la representa en forma esquemática, y la transferencia desde una fase a otra posee un carácter difuso, con una disminución de la constante dieléctrica. Una consecuencia inmediata es que los cationes experimentarán una repulsión mayor debido al efecto del apantallamiento que le provee la interacción con las moléculas del solvente. Esto los diferencia de los aniones que se acomodan, a consecuencia de la menor extensión de la solvatación, en la interfase aire-agua. En el caso de aniones "blandos" como el I^- se ha observado un incremento de la concentración en la interfase agua-aire, mientras que cationes "duros" son desplazados fuera de la interfase. En general, cuanto más pequeño es el ión, más intensamente es desplazado fuera de la interfase agua-aire. Si un catión posee un $k_+ > k_-$, los cationes son más desplazados que los aniones fuera de la interfase. De manera similar al comentario previo, esta redistribución de los iones en la interfase genera una diferencia de potencial que puede ser estudiada aplicando técnicas electroquímicas convencionales.

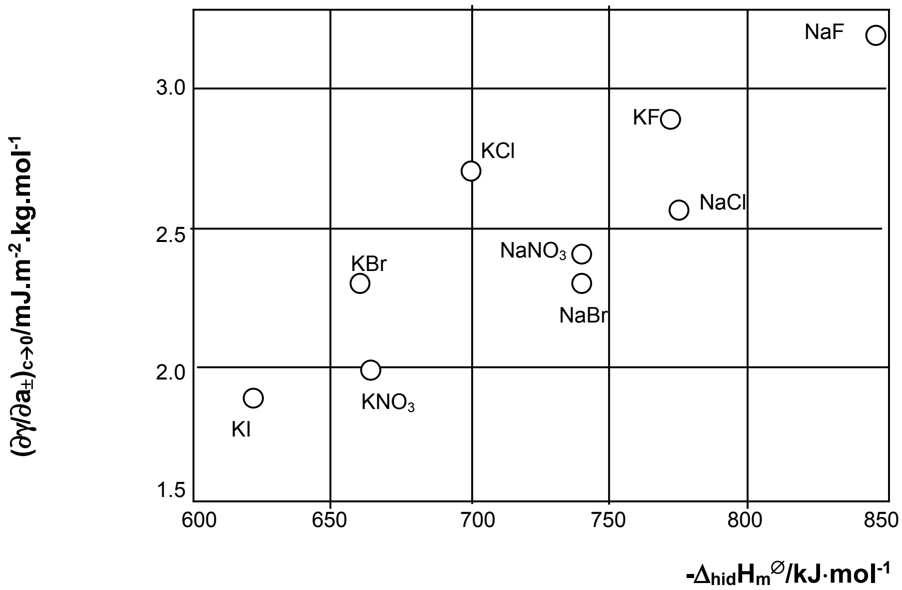


Fig. 2.12: Correlación del coeficiente $\left(\frac{d\gamma}{da_\pm}\right)_{c\to 0}$ con la entalpía de vaporización a temperatura y presión ambiente (Fuente: M. Hey *et al*, *J, Chem.* Soc., *Faraday Trans. 1,* 1981, *77,* 123-128 y de la literatura indicada en ese trabajo)

Una correlación interesante establece que el incremento en la tensión superficial es proporcional a la entalpía de hidratación. La misma sugiere que los iones tienden preferentemente a estar hidratados en mayor intensidad, esto es, a encontrarse con mayor

probabilidad en el seno de la solución) a permanecer parcialmente hidratado en la interfase (M. Hey *et al*, *J, Chem.* Soc., *Faraday Trans. 1,* 1981, *77,* 123-128). En consecuencia, cuanto mayor sea la extensión en la hidratación, mayor será el incremento de la tensión superficial, tal como se observa en la Fig. 2.11, donde el NaI está menos hidratado que el NaCl.

En la Fig. 2.12 se correlacionan los valores de las entalpías de hidratación de electrolitos 1:1 y los valores de $k = \left(\frac{d\gamma}{da_{\pm}}\right)_{T,p,A,n_1}$ correspondientes, cuando este valor se determina del diagrama γ versus $a_{\pm}$ en el límite de concentración tendiendo a cero. La tendencia observada permite observar el efecto de los distintos tipos de iones sobre la interfase de la solución de estos electrolitos.

La adecuada dispersión de las gotas conteniendo los plaguicidas, con o sin aditivos, constituye un factor crítico al momento de la aplicación.

Un aditivo es un compuesto que se agrega a la solución del herbicida para incrementar o eventualmente modificar el rendimiento durante el tratamiento contra las plagas. Los aditivos, al disminuir la tensión superficial de las soluciones acuosas que le contienen, pueden modificar la humectación, la dispersión o la adhesión de la solución a la superficie de la hoja. Otras veces, influyen en el proceso de *absorción* del componente activo hacia el interior de la hoja interactuando directamente con la cutícula de la misma ya que en ese proceso modifican sus características. Los surfactantes son compuestos químicos diseñados para disminuir la tensión superficial. En este sentido, son agentes tenso-activos. En general, los surfactantes son anfifílicos o antipáticos, ya que constan de al menos un grupo *hidrófilo*, que es soluble en agua y otro grupo, *hidrófobo*, que es afín a sustancias no polares (como los aceites). Los agentes químicos más conocidos son los detergentes y/o jabones.

Una gota de agua sobre una superficie está sujeta a interacciones entre las moléculas de agua, a las del líquido con la superficie y las que resultan del incremento de la superficie de contacto líquido-aire (γ). Cuando las interacciones atractivas entre el líquido y la superficie son relevantes, la gota tiende a esparcirse sobre la superficie, ya que la disminución de energía resultante de ese proceso compensa a la que se requiere entregar para incrementar el área expuesta del líquido al aire. A mayor tensión superficial líquido-aire, menor será la tendencia a esparcirse y, si a esto, se le adiciona una superficie cubierta por grasa natural o artificial, la interacción entre una fase polar y otra no polar es poco favorable. En estas condiciones el líquido adopta la forma de una esfera pues la superficie de contacto con ese sólido es la mínima posible. Esta situación se esquematiza en la Fig. 2.12a. Cuando el líquido cubre parcialmente la superficie, se presentan situaciones similares a la esquematizada en la Fig. 2.12c. En la Fig. 2.12b se presenta una variable importante que se define como ángulo de contacto θ, el que se evalúa tomando la tangente a la superficie de la gota en el punto de contacto con el sólido (P). El ángulo de contacto juega un papel importante para discutir la eficiencia de la interacción entre la solución del plaguicida (con o sin aditivos) y la superficie de la hoja.

Cuando el líquido moja la superficie el ángulo de contacto debe tomar valores entre 0 y 90, pero cuando las interacciones son desfavorables, θ tomará valores entre 90 y 180 (caso 2.12a).

En general, un "buen" herbicida y/o un buen aditivo debe disminuir el valor del ángulo de contacto, lo que implica que debe disminuir la tensión superficial del agua para su aplicación sobre vegetales.

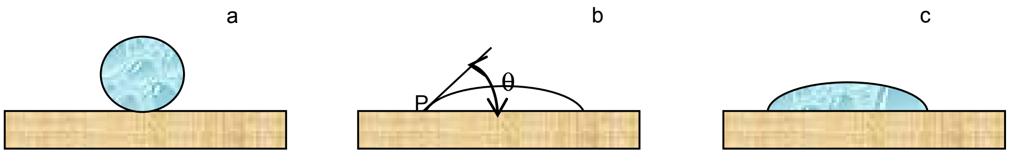


Fig. 2.12: (a) caso en el que el líquido no moja la superficie (b) definición del ángulo de contacto (c) caso en el que el líquido moja parcialmente la superficie.

El comportamiento esquematizado en la Fig. 2.12a puede observarse en la naturaleza. En el caso de las hojas de vegetales, su superficie (cutícula) está cubierta por distintos tipos de ceras, muchos de ellos bajo la forma de hidrocarburos alifáticos lineales (parafinas), ésteres, β-dicetonas presentes en pasto, etc. cuya función permite disminuir la humectación y regular la pérdida de humedad de la hoja, y además son primeras barreras naturales frente al ingreso de bacterias, hongos, y agentes contaminantes presentes en la atmósfera. En las Fig. 2.13 se muestran tres ejemplos de gotas de aguas dispersas sobre hojas o telas de araña después de una lluvia o de un rocío.

Los surfactantes disueltos en agua provocan que una gota sobre una superficie hidrófoba pueda dispersarse sobre la misma, y la presencia de aditivos pueden favorecer la penetración del herbicida en el cuerpo de una hoja. Este proceso implica, esquemáticamente, pasar de una situación similar a la descrita en la Fig. 2.12a a la representada en la Fig. 2.12c.



Fig. 2.13: Gotas de agua sobre distintas superficies naturales

La extensión de las gotas dispersas sobre una hoja dependen de su naturaleza, dosis y características del surfactante. Las moléculas del surfactante se acomodan preferentemente en la interfase agua-aire, con la porción hidrófila en la región acuosa y la porción hidrófoba dirigida hacia la fase gaseosa. En este proceso, disminuyen las fuerzas de atracción entre las moléculas del solvente con la consecuente disminución de la tensión superficial. Este es el efecto al que se hace referencia en las Fig. 2.12a -Fig. 2.12c.

En la Figura 12.14 se esquematizan como se acomoda en la interfase un compuesto que posea un grupo polar y otro no polar (a) y la situación en la que la interfase está saturada, formándose una única capa (monocapa) del surfactante (b).

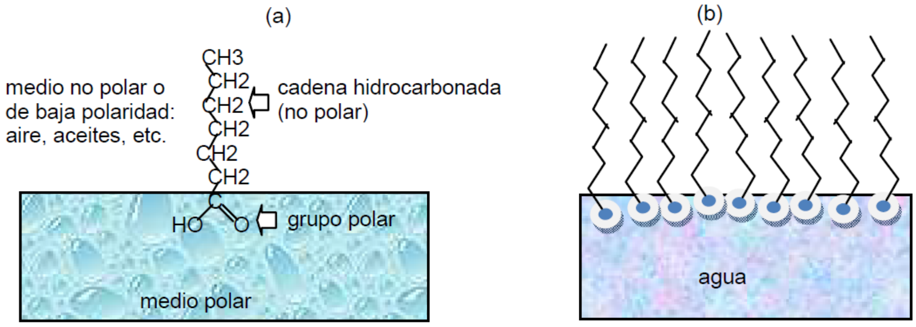


Fig. 12.14: Representación esquemática de una molécula anfifílica en la interfase solución-aire.

Es interesante considerar el caso en el cual la solución con el herbicida forma un gota esférica ($\theta \approx 180°$), si la solución contiene un surfactante no-iónico en una concentración del orden del 0,1% volumen en volumen, el ángulo de contacto se reduce a 76°. Por el contrario, si en ausencia del surfactante $\theta \approx 66°$, un preparado del herbicida que contiene la misma concentración de surfactante, permite reducir el ángulo de contacto hasta ≈ 50°.

Un ejemplo similar que da muestra del efecto de la disminución de la tensión superficial es la facilidad con la que se forman las pompas o burbujas de jabón frente al agregado de un agente tenso-activo al agua pura.

2.5.3.3 Tensión superficial y potencial interfacial

Los fenómenos fisicoquímicos que tienen lugar en los aerosoles atmosféricos están fuertemente afectados por la distribución de iones en la interfase y de los campos electrostáticos que aparecen en la misma. Estos factores afectan también los sistemas de carácter geoquímicos y de naturaleza biológica, como es el caso de las biomembranas (D. Verreault, H. C. Allen, Chemical Physics Letters, **586** (2013) 1–9).

Como se ha visto previamente, la concentración de iones en la interfase agua/aire difiere de la existente en el seno de la solución acuosa. A su vez la constante dieléctrica del solvente disminuye al formarse las soluciones, y este proceso tiene efectos significativos en la respuesta de la interfase aire-solución. En efecto, las moléculas de agua, dependiendo de la extensión de la interacción con los iones, se polarizan y como consecuencia el movimiento de rotación de estas moléculas en la capa de hidratación se ve restringida. Por la tanto habrá menos moléculas libres para responder a la presencia de una carga y esto se traduce en una menor constante dieléctrica.

La diferencia de potencial en la interfase agua-aire se origina en el alineamiento dipolar de las moléculas de agua, el que resulta diferente de la distribución isotrópica en el seno de la fase, como se ejemplifica en la Figura 2.15. Si ϕ es el potencial de Galvani en cada fase, entonces la diferencia de potencial entre las fases es $\Delta\phi = \phi_L - \phi_{aire}$, donde L=líquido. Este potencial es la suma de dos contribuciones, el potencial de volta ψ que resulta de la existencia de cargas libres en la interfase y el potencial superficial χ que responde a la distribución

estadística de dipolos e iones en la mism. El potencial de Volta puede evaluarse mientras que el superficial no es posible. En consecuencia, el valor absoluto de esta diferencia no puede ser medido pero si sus cambios. Esta diferencia depende de la temperatura como consecuencia del aumento de la energía térmica de las moléculas que tiende a desarmar la estructura de esa interfase. Sobre la base de modelos, a temperatura ambiente, el valor estimado de esta diferencia de potencial se halla entre 0,1 y 0,2 V. Esto sugiere que los núcleos de H en la molécula de agua están dirigidos hacia el seno de la fase acuosa.

En el caso de soluciones de electrolitos, la diferencia de potencial puede estimarse de manera más sencilla. (P. B. Petersen & R.J. Saykally, On the nature of ions at the liquid water surface, Annual Review on Physical Chemistry, **57** (2006) 333-364).

Los cambios en el potencial superficial dependerán de la composición, de manera que es posible plantear la diferencia $\Delta\phi$ en forma comparativa con el agua pura y la solución del electrolito. Por lo tanto, se elimina la contribución de la fase aire quedando $\Delta\phi_{sol\text{-}agua}=\phi_{sol}-\phi_{H2O}$. Esta diferencia se evalúa a dilución infinita. Así, $\Delta\phi_{sol\text{-}agua}$ es positiva para soluciones de KCl, KBr y KI, sugiriendo que los aniones se acomodan más fácilmente en la interfase. No es un comportamiento general, pues, por ejemplo, en soluciones de KF la diferencia $\Delta\phi=\phi_{sol}-\phi_{H2O}$ es levemente negativa, lo que es compatible con una distribución homogénea de los iones en la interfase.

El potencial superficial que se observa puede ser negativo o positivo, sugiriendo que los aniones y cationes presentan distintas tendencia por distribuirse cerca o alejados de la superficie acuosa, generando una doble capa eléctrica en dicha interfase.

Desde fines del año 2000, el estudio de la interfase de las soluciones de electrolitos se sustenta en la aplicación y desarrollo de técnicas espectroscópicas sensibles a los cambios que se producen en estas interfases. Entre las técnicas que se emplean se incluyen la reflectancia de rayos X, la "electrospray ionization mass spectrometry", a lo que se suma el gran desarrollo en las técnicas de simulación de dinámica molecular con una excelente capacidad predictiva (D. Verreault, H. C. Allen, Chemical Physics Letters, **586** (2013) 1–9).

La información experimental, basada en técnicas espectroscópicas, así como las de base teórica conduce a una interpretación en la que los aniones muy polarizables (I^-, Br^-, por ejemplo) tienden acomodarse en las regiones más externas de la interfase, mientras que aniones más pequeños son desplazados de la superficie (F^-). El ión cloruro se encuentra en una situación intermedia.

El potencial superficial es una medida de la distribución y orientación de las moléculas de agua en dicha interfase.

El signo del potencial superficial puede dar una indicación de la distribución de los iones. Así, si se trabaja con sales con contienen un único catión común, los potenciales superficiales de sus sales muestra que en soluciones 1 molal, los valores experimentales de esta diferencia depende de la polarizabilidad de los aniones. Por ejemplo en el caso de soluciones NaCl, NaBr, NaI, $NaNO_3$, los potenciales superficiales valen -1, -1 y -39, -17 mV respectivamente (A.

Frumkin, Z. Phys. Chem. 109 (1924) 34), mientras que para NaSCN se reporta un valor de -40 mV (N.L. Jarvis, M.A. Scheimann, J. Phys. Chem. 72 (1968) 74).

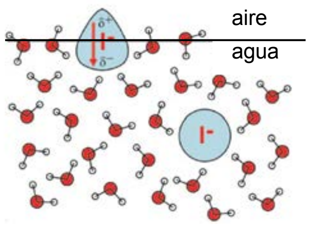
A diferencia de la tensión superficial, este potencial interfacial no cambia linealmente con la concentración. Aunque mucho progreso se ha realizado en este campo, no hay una comprensión completa del fenómeno a pesar de la evidente vinculación entre la tensión superficial y esta diferencia de potencial. En efecto, la tensión superficial depende de cómo los iones están distribuidos en la interfase, pero la diferencia de potencial de la anisotropía en la distribución de las cargas en la misma interfase.

Un conocimiento detallado de la distribución de iones en la interfase solución-aire permite una mayor conocimiento de las reacciones químicas heterogéneas que tienen lugar en los aerosoles generados en la superficie de los océanos y así contribuir mejorar los modelos atmosféricos y del impacto ambiental. (P. Jungwirth and D. J. Tobias, Chemical Review, **106** (2006) 1259-1281)

En efecto, estudios realizados con partículas de aerosoles de 100 μm formadas a partir de soluciones acuosas de NaY (con Y=Br^- o I^-) en presencia de halógenos (X_2), permite detectar la formación de especies XY, lo que indica que tiene lugar la reacción $X_2 + Y^- \rightarrow XY + X^-$. Este proceso no se observa en la solución, por lo que sugiere una reacción en la interfase. También ha sido detectada la formación de especies X_2 a partir de partículas de aerosoles donde se han depositado sales.

La formación de Cl_2 en aire de la costa ha sido detectada. Asimismo, la formación de Br_2 y del interhalógeno BrCl ha sido observada en las regiones polares. Bajo irradiación de agua de mar en presencia de ozono conduce a la formación de átomos de cloro, especie altamente reactiva. Por otro lado, la producción de halógenos X_2 se la ha correlacionado con la disminución de la capa de ozono.

Existen evidencias experimentales y basadas en procesos de simulación de reacciones químicas de interés ambiental, que la formación de Cl_2 por vía fotoquímica a partir del radical $OH^\bullet$ y el ión cloruro en regiones costeras tiene impacto en la calidad del aire. Por otro lado, la formación de átomos de cloro puede incrementar entre un 10 a 15% la concentración de ozono presente en la tropósfera, sustancia que en esas condiciones en un contaminante.



2.15 Estructura superficial una solución que contiene aniones ioduro. En la interfase, la densidad de carga del I^- se polariza generando un dipolo que interactúa atractivamente con las moléculas de agua de su entorno compensando efectos de pérdida en la energía de solvatación

2.5.4 Viscosidad

Aspectos básicos de la viscosidad de líquidos

La viscosidad es uno de los fenómenos que resulta de la fricción molecular al desplazamiento de un líquido bajo la acción de un esfuerzo de corte tangente **F** a una superficie A que genera un gradiente de velocidad ∇u perpendicular a esa superficie. El coeficiente de viscosidad η relaciona estas propiedades, a saber

$$F = -\eta \cdot A \cdot \nabla u \qquad \text{Ec. 2.19}$$

La Ec. 2.19 es la ley de Newton para la descripción de esta propiedad. Si esta ecuación se reordena se obtiene la expresión para el flujo de la cantidad de movimiento entre regiones del fluido. El coeficiente de viscosidad se expresa en $N.m^{-2}.s$ o en el sistema cgs en unidades de poise (1 Poise=1 $g.cm^{-1}s^{-1}$). Este coeficiente expresa el flujo de cantidad de movimiento entre las regiones del fluido por unidad de área y de tiempo bajo un gradiente de velocidad unitario.

El flujo (J_η) es la cantidad de movimiento que se transfiere a través de la unidad de área y la unidad de tiempo, $J_\eta = \frac{F}{A} = -\eta \cdot \nabla u$. Para entender esta definición, hay que tener presente que la fuerza es la variación en el tiempo de la cantidad de movimiento. La fuerza F se aplica en la dirección en la que se desplaza el fluido a través de una cañería. Este flujo, cuya densidad es δ, puede newtoniano, y esto es así cuando la magnitud adimensional denominada número de Reynolds R_e definido mediante la Ec. 2.20

$$R_e = 2.r.v/\upsilon_C \qquad \text{Ec. 2.20}$$

con $\upsilon_C = \eta/\delta$ = viscosidad cinemática. Si $R_e < 2100$ es flujo es newtoniano. En este caso, los planos se desplazan paralelamente con velocidades definidas por el flujo. Se dice que el flujo es laminar, tal como se esquematiza en la Fig. 2.16 para una cañería cilíndrica. En este tipo de flujo, el fluido se comporta como si un conjunto de láminas paralelas a las paredes de la tubería interactuando vía el intercambio de cantidad de movimiento, que tiende a aumentar la velocidad de las más lentas y disminuir la velocidad de las más rápidas. En los límites de la cañería esta láminas están quietas. En estas condiciones, se está en presencia de un flujo en condiciones estacionarias.

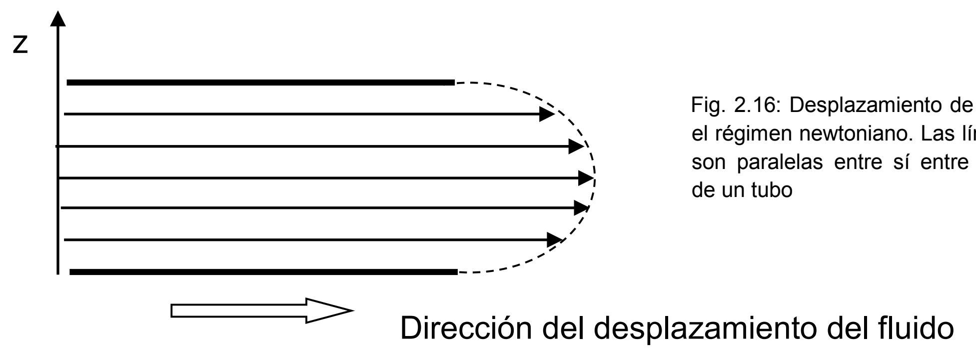


Fig. 2.16: Desplazamiento de un fluido en el régimen newtoniano. Las líneas de flujo son paralelas entre sí entre las paredes de un tubo

Si este número es superior a 10.000, el flujo es turbulento donde el fluido está caracterizado por movimientos desordenados. El sistema deja de estar en estado estacionario.

Cuando el flujo es newtoniano, el coeficiente de viscosidad es independiente de la velocidad de corte definida como $\dot{\tau}/s^{-1} = \dfrac{velocidad\ de\ la\ placa\ m \cdot s^{-1}(u)}{distancia\ entre\ placas\ (d)} = \dfrac{u}{d}$

La viscosidad de los líquidos se mide normalmente empleando un viscosímetro de Ostwald, donde se determina el tiempo de escurrimiento del volumen V de un líquido a través de un capilar de radio r y longitud L. El principio de medida se sustenta en la ecuación de Poiseuille, la cual establece que el volumen dV que escurre en el intervalo de tiempo dt está dada por la Ec. 2.21. En la Fig. 2.17 se esquematiza un viscosímetro adecuado para este tipo de experimentos.

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{\pi \cdot r^4}{8\eta}\frac{dp}{dy} \qquad \text{Ec. 2.21}$$

La integración de esta ecuación es posible si se admite que la velocidad dV/dt = V/t. Entonces, $\dfrac{dV}{dt} = \dfrac{V}{t} = -\dfrac{\pi \cdot r^4}{8\eta}\dfrac{\Delta p}{L}$, donde $\Delta p = p_2 - p_1$ es la diferencia de presiones en los extremos del capilar. En líquidos, esta diferencia se reemplaza por el principio general de la hidrostática, según el cual, $\Delta p = p_1 - p_2 = \delta \cdot g \cdot L$, siendo δ la densidad del líquido y L la longitud del capilar. Esta expresión es una simplificación, pues no tiene en cuenta que Δp cambia con la altura h. Por lo tanto, el V que escurre en el tiempo t se describe en una aproximación sencilla como lo indica la Ec. 2.21.

$$V = \frac{\pi \cdot r^4}{8}\frac{\delta \cdot g}{\eta}t \qquad \text{Ec. 2.21}$$

Sin embargo, es posible considerar que a geometría y diseño constante, el valor ρ.t/η debe ser el mismo para cualquier líquido que se mida en este equipo.

Si se comparan los tiempos de escurrimientos entre dos líquidos distintos ante el paso del mismo volumen, se debe satisfacer la relación $\dfrac{\delta_1}{\eta_1}t_1 = \dfrac{\delta_2}{\eta_2}t_2$.

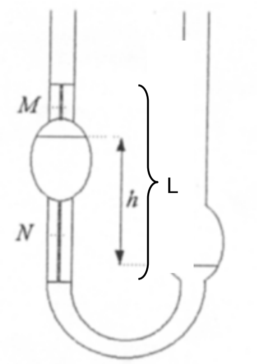


Fig. 2.17: Esquema básico de un viscosímetro de Ostwald. En este dispositivo se mide el tiempo en que requiere el líquido para pasar entre las marcas M y N cuando fluye a través del capilar. El método consiste en medir el tiempo t que demora el liquido en pasar de la marca **M** a la marca **N** cuando fluye a través del tubo capilar de radio r. Luego se repite la medida usando un líquido de viscosidad conocida usando el mismo volumen de liquido y midiendo el t de escurrimiento. Las medidas se deben realizar a temperatura constante pues la viscosidad de los líquidos depende de la temperatura.

La viscosidad de los líquidos dependen tanto de la temperatura como de la presión de trabajo.

El comportamiento experimental indica que la dependencia de la viscosidad de líquidos con la temperatura está adecuadamente representada por la Ec. 2.22.

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{B}{RT}\right) \qquad \text{Ec. 2.22}$$

Esta expresión se conoce como ecuación de Arrhenius-Guzman o también como ecuación de Andrade. Este tipo de dependencia con la temperatura es típica de *procesos activado s*, esto es aquellos para los cuales no cualquier molécula puede participar en el mismo, sino que deben tener la energía suficiente, mayor que la energía térmica promedio. En la Ec. 2.11, B juega el papel de una energía de activación.

El coeficiente de viscosidad depende de la presión a temperatura constante. En el caso del agua a temperaturas menores a la ambiente, al aumentar la presión su valor disminuye, tal como se observa en la Fig. 2.18, pero al aumentar la temperatura, la viscosidad aumenta. Es por eso que a temperaturas mayores a 25°C el comportamiento de la viscosidad tiende a ser similar a la observada en la gran mayoría de los líquidos.

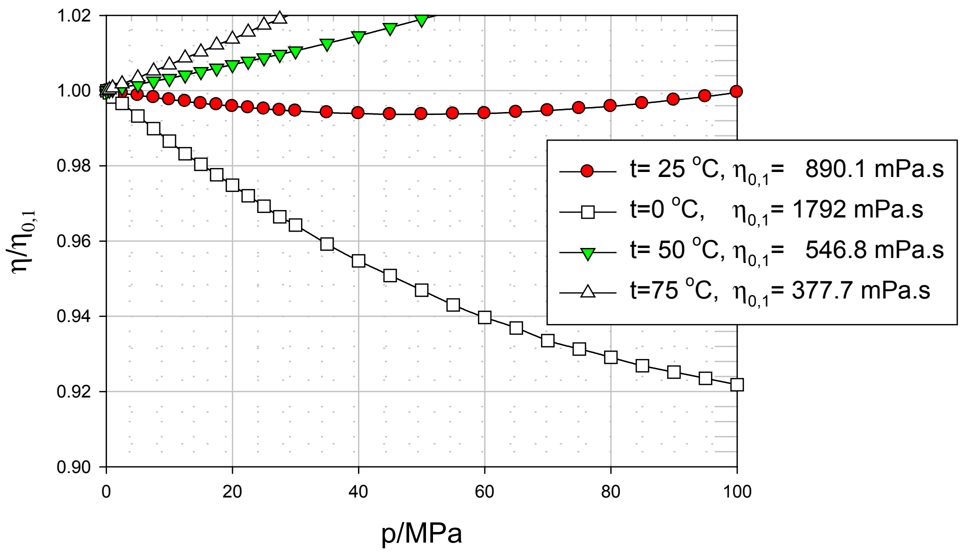


Fig 2.18: Viscosidad del agua relativa a la viscosidad del agua 0,1 MPa como función de la presión y de la temperatura. (J. W. P. Schmelzer, E. D. Zanotto, V. M. Fokin, J. Chem. Physics 122, (2005) 74511).

2.5.4.1 Viscosidad de agua de mar

El comportamiento exponencial lo cumple también el agua de mar, tal como se puede observar en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8: Comportamiento de la viscosidad de agua (w) y agua de mar (sw) (Salinidad=35) con la tempertura a 1 atm. *Fuente:* David R. Lide, ed., ***CRC Handbook of Chemistry and Physics,*** 90th Edition (CD-ROM Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. Las unidades están en mPa.s (= 1 cp)

t/°C	η_w/mPa s	η_{sw}/mPa s	t/°C	η_w/mPa s
0.0100	1,7911	1,892	40.0000	0,6527
5.0000	1,5200	1,610	50.0000	0,5465
10.0000	1,3059	1,388	60.0000	0,4660
15.0000	1,1400	1,220	70.0000	0,4036
20.0000	1,0016	1,085	80.0000	0,3541
25.0000	0,8900	0,966	90.0000	0,3142
30.0000	0,7972	0,871	100.0000	0,2508

En la Fig. 2.19 puede observarse la dependencia lineal a partir de la Ec. 2.22. Las dependencias se calculan en el intervalo de temperatura 0< t/°C < 40. Las relaciones que se calculan a partir de la información en la Tabla 2.8 son las siguientes

$$\ln \eta_w/\text{mPa s}=-0.276 + 2.131\times10^3/T(K) \qquad r^2=0.9977$$

$$\ln \eta_{sw}/\text{mPa s}=-0.692 + 2.231\times10^3/T(K) \qquad r^2=0.9984$$

Se puede observar que los parámetros $B_w = 2.131\times10^3$ y $B_{sw} = 2.231\times10^3$ indican que las energías de activación son similares ($E_{a,w}$=17,71 kJ.mol^{-1} y $E_{a,sw}$= 18,53 kJ.mol^{-1}), pero la viscosidad del agua de mar es un 5-10 % mayor que la del agua pura (destilada).

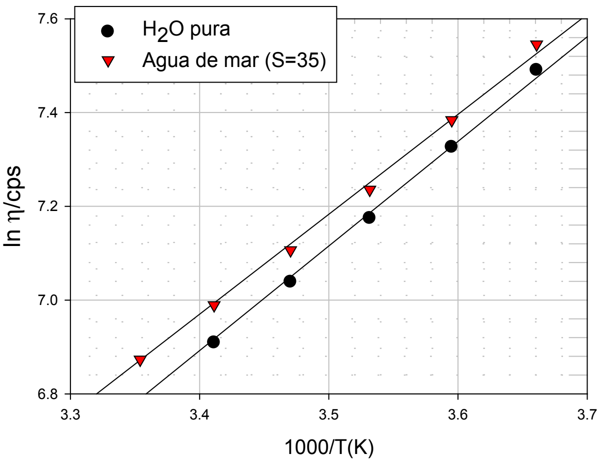


Fig. 2.19: Comportamiento del coeficiente de viscosidad del agua pura (η_w/cp) y del agua de mar (η_{sw}/cp) a 1 atm de presión. (1 cp=1m P.s)

La Fig. 2.19 muestra que la viscosidad del agua de mar disminuye con la temperatura.

A temperatura constante, el comportamiento de la viscosidad depende de la naturaleza del electrolito (1:1; 1:3; 2:2), lo que puede interpretarse admitiendo que el electrolito afecta la estructura del agua. Si el electrolito se agrupa dentro de formadores de estructura, se incrementa la viscosidad y se favorece la estructura del medio debido a la hidratación y al fenómeno de electrostricción. Se agrupa entre los denominados destructores de la estructura.

Por ejemplo, la viscosidad de una solución acuosa de KCl disminuye con el aumento de la concentración da la sal en un intervalo de concentraciones (molal) del 0 < m < 2,55, para luego

aumentar. En la Tabla 2.9 se listan valores de las de soluciones de acuosas de distintos electrolitos para una concentración c ≈ 1,5 M,

Tabla 2.9: Viscosidades de electrolitos formadores (η>1) y destructores de estructura (η<1). Fuente: David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics,* 90th Edition (CD-ROM Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.

sal	LiCl	NaCl	KCl	CsCl	KI	$FeCl_3$	$MgSO_4$
η/mPa·s	1,222	0,934	0,988	1,15	0,905	2,60	2,89

La viscosidad del agua de mar es mayor que la del agua pura a cualquier temperatura, tal como puede observarse en la Fig. 2.19. Por lo tanto, este tipo de agua está gobernada por las especies que refuerzan su estructura.

El incremento de la viscosidad en el agua de mar aumenta el gasto energético asociado con el movimiento de un organismo vivo. El efecto de la viscosidad del agua de mar sobre organismos vivos depende de sus dimensiones. Así, para animales de dimensiones del orden de 1 mm de largo, como es el caso de ciliados, la resistencia a su desplazamiento es importante, pero para peces de mayores dimensiones, la viscosidad es poco relevante.

La alta viscosidad del agua dificulta el movimiento de los distintos organismos en ella, pero estos adoptan formas aerodinámicas que reducen este efecto. Un animal unicelular o de dimensiones pequeñas se mueve en un medio muy denso y de alta viscosidad. El costo metabólico en esas dimensiones para el desplazamiento de estos organismos, es extraordinariamente alto comparativamente a la requerida para un animal de dimensiones mayores. Un organismo pequeño se desplaza en agua de mar con una dificultad similar a la que experimentaría un ser humano en un medio equivalente a una melaza de unos 1000 cp. Los organismos de mar, para compensar la alta densidad y viscosidad desarrollan cilias y filamentos que reducen su hundimiento.

2.5.5 Conductividad eléctrica

Las soluciones de electrolitos conducen la corriente eléctrica bajo un gradiente de potencial eléctrico. A potenciales moderados, las leyes de Ohm describen el comportamiento de la conducción eléctrica de estas soluciones. Estas leyes se pueden escribir bajo la forma indicadas en las Ec. 2.23 y Ec. 2.24.

Primera ley de Ohm: la resistencia (R) de un conductor es directamente proporcional a su longitud (ℓ) e inversamente proporcional a su sección transversal (A). La conductancia (C), esto es, la medida para conducir la corriente eléctrica, es la inversa de la resistencia. La constante de proporcionalidad es la conductividad específica (κ).

$$C = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho}\frac{A}{\ell} = \kappa\frac{A}{\ell} \qquad \text{Ec. 2.23}$$

La conductividad específica es la conductancia de una solución contenida en un cubo de arista unitaria. La inversa de esta magnitud ($\kappa=\rho^{-1}$) se conoce como resistencia específica.

La unidad de la resistencia es el Ohm, Ω, y la de la conductancia es el Siemmens (S).

La unidad de la conductividad específica se puede obtener de la Ec. 2.23, a saber, $S.cm^{-1}$. Esta magnitud depende de la concentración y de la temperatura. En la Fig. 2.20 se muestra el comportamiento de κ como función de la concentración a temperatura constante.

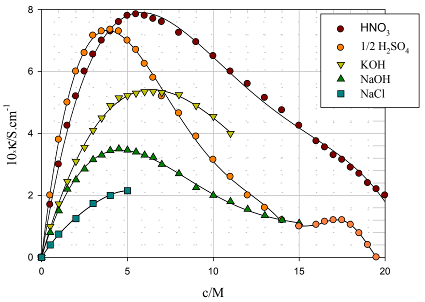


Fig. 2.20: Dependencia de la conductividad específica de electrolitos en soluciones acuosas a 18 ºC La conductividad específica del H_2SO_4 se expresa en equivalentes por litro de solución.

Estas magnitudes, para cada electrolito, dependen de la temperatura y de la presión.

Segunda ley de Ohm: La intensidad de corriente (i) es proporcional a la diferencia de potencial (V) entre los extremos del conductor e inversamente proporcional a la resistencia que el material ofrece a su paso.

$$i = V/R \qquad \text{Ec. 2.24}$$

Aquí, i es el número de cargas que circulan por el conductor por unidad de tiempo. Reemplazando R por su definición y reordenando se obtiene la densidad de corriente j.

$$j = \frac{i}{A} = \kappa \frac{V}{\ell} \qquad \text{Ec. 2.25}$$

En esta expresión aparece el cociente V/ℓ que expresa como cambia el potencial eléctrico por unidad de longitud. Esta relación es, cambiada de signo, el gradiente de potencial eléctrico ∇V. En consecuencia, la Ec. 2.25 describe, en valor absoluto, el flujo de cargas eléctricas por unidad de área y de tiempo. En consecuencia

$$j = -\kappa \cdot \Delta V \qquad \text{Ec. 2.26}$$

Las Ec. 2.23 a 2.26 son formas equivalentes de la segunda ley de Ohm.

La conductividad específica del agua ultra pura es vale 0,04 $\mu S.cm^{-1}$ y aumenta con la temperatura. Esta conductividad está controlada por la autoprotólisis del agua, que se disocia parcialmente en H^+ y OH^-.

2.5.5.1 Medida de la resistencia y la conductancia específica de un electrolito

La resistencia de una solución de un electrolito se mide empleando un puente de conductividad, cuyo principio está basado en el puente de Wheastone. A diferencia de un puente de Wheastone convencional, las medidas ser realizan trabajando con corriente alterna de alta frecuencia para disminuir los fenómenos de polarización. Estos fenómenos están presentes en este tipo de medidas en soluciones de electrolitos y se vuelven importante empleando corriente continua, por lo que la celda se construye con placas de platino platinado.

El platinado se obtiene electrolizando una solución de ácido cloroplatínico ($PtCl_4H_2$) sobre una superficie de platino en condiciones de densidad de corriente perfectamente controladas. Como se trabaja con corriente alterna, y la celda se construye con dos placas de platino separadas a una cierta distancia entre ellas, la combinación de una resistencia (originada principalmente en la solución) y el comportamiento como capacitor de la celda, hay que considerar la inductancia al momento de diseñarse el equipo. En general, este efecto se compensa intercalando en la resistencia de medida un capacitor variable (externo o que se ajusta internamente) para compensar los potenciales errores de medida por la presencia de corrientes parásitas.

La relación $\frac{\ell}{A}$ se conoce como constante de celda, k_c. Su determinación es esencial en todas las determinaciones previas a la medida de conductividad específica. La misma se realiza trabajando con soluciones de concentración definida de una sustancia patrón, normalmente KCl, cuyas conductividades específicas a la temperatura de trabajo (a presión de 1 atm) son conocidas. La conductividad de las soluciones patrones se conocen con detalle en la literatura. El control de temperatura es esencial. La comparación de conductividades de soluciones que han sido medidas a distintas temperaturas no es viable. Normalmente, las celdas de trabajo vienen acompañadas de instrucciones y de ecuaciones empíricas a ser empleadas en caso de no trabajar a la temperatura recomendada para la calibración.

2.5.5.2 Conductividad molar (Λ_m)

Friedrich W.G. Kohlrausch (1840-1910) comprendió que en este tipo de estudios, la conductividad específica no era la magnitud adecuada para comprender el comportamiento de las soluciones de diferentes electrolitos, particularmente a altas concentraciones. *La conductividad específica aumenta con la concentración de partículas conductoras*. Pero si se fija en un mol el número de partículas de electrolito en una solución de volumen v, que se halla entre dos placas conductoras separadas 1 cm de distancia entre sí, el valor de la conductancia que se debe medir se denomina *conductividad molar* Λ_m. Como v = *A.ℓ*, el área cubierta por la solución es numéricamente igual a v (expresado en dm^3) y la concentración se expresa en moles por dm^3, a partir de la Ec.2.23 se obtiene,

$$\Lambda_m = \kappa \frac{1}{c} \qquad \text{Ec. 2.27}$$

Si la concentración se expresa por unidades de molaridad, v=1000/c. Luego, la ecuación se expresa como $\Lambda_m = \kappa \frac{1000}{c}$. La unidad de la conductividad molar es $S.cm^2.mol^{-1}$.

La IUPAC adoptó la definición de conductividad molar frente a la de conductividad equivalente (Λ_e), donde se trabaja sobre la base del concepto de equivalente. Λ_e se continúa empleando en distintos campos de la química. Así para electrolitos 1:1 valentes, como NaCl, $\Lambda_m = \Lambda_e$, mientras que para electrolitos 2:2 valentes, como $CuSO_4$, que contiene dos equivalentes por mol, ½ Λ_{CuSO4} es idéntico a la Λ_{mCuSO4}.

2.5.5.3 Dependencia de la conductividad molar con la concentración

La conductividad molar de un electrolito en soluciones acuosas depende de la temperatura de trabajo y la presión. La conductividad molar disminuye con el aumento de la concentración.

El comportamiento de la conductividad molar puede presenta dos tipos generales de comportamiento: existen electrolitos para los cuales la conductividad molar no se modifica apreciablemente con cambios de dos o tres órdenes de magnitud en la conductividad molar, mientras que en otros, en los mismos intervalos de concentraciones, esta propiedad sufre cambios significativos. Aquellos que presentan el primer tipo de comportamiento se los denomina *electrolitos fuertes* (en agua) y los que presentan el segundo tipo de comportamiento *electrolitos débiles*. Entre los electrolitos fuertes se agrupan las soluciones de ácidos (HCl, HNO_3, NaOH, KCl, NaCl, acetato de sodio, etc.), mientras que ácidos orgánicos como el acético, propiónico, se agrupan entre los llamados electrolitos débiles.

En soluciones de HCl, el aumento de la concentración desde $0{,}2408x10^{-4}$ hasta $5{,}9146x10^{-4}$ la conductividad molar disminuye un 0,2%, mientras que para las soluciones de CH_3COOH, en un intervalo similar de concentraciones, la conductividad disminuye un 20% aproximadamente, tal como puede apreciarse en las Fig. 2.21 y Fig. 2.22.

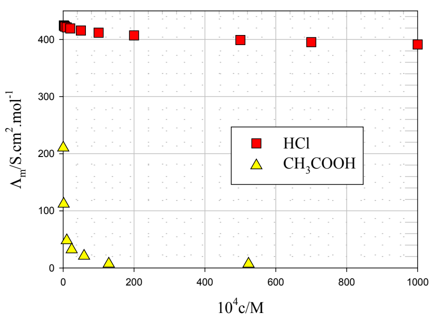


Fig. 2.21: Comportamiento de la Λm versus la concentración molar

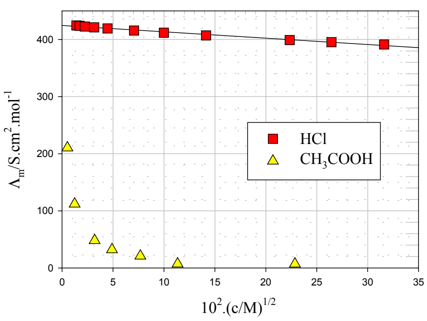


Fig. 2.22: Comportamiento de la Λm versus la raíz cuadrada de la concentración molar

YTGHBBVTKohlrausch mostró que en el caso de electrolitos fuertes, Λ_m en soluciones diluidas es una función lineal de $\sqrt{c}$. Este comportamiento, comparado con el caso de electrolitos débiles se muestra en la Fig. 2.22.

Se define como conductividad molar a dilución infinita (Λ^0_m) al valor que se obtiene de extrapolar las medidas de conductividades molares a $c \rightarrow 0$. Este valor es una propiedad característica del electrolito en el solvente dado, a la temperatura y presión de trabajo.

El comportamiento representado en la Fig. 2.20 para HCl se observa para otros tipos de electrolitos. La ley de Kohlrausch describe esta tendencia lineal en soluciones diluidas, tal como se expresa en la Ec. 2.28.

$$\Lambda_m = \Lambda^0_m - K \cdot \sqrt{c} \qquad \text{Ec. 2.28}$$

La $\Lambda^0{}_m$ responde a cambios en la viscosidad del medio. En general se observa que $\Lambda^0{}_m \propto 1/\eta$, de manera que en forma aproximada $\Lambda^0{}_m\, \eta \approx$ constante. Esta relación se conoce como *regla de Walden*.

La presión está relacionado con la disminución de la viscosidad del agua. Esto trae aparejado un aumento de la conductividad molar a temperaturas menores que 50 °C.

En 1878, F. Kohlrausch y A. Grotrian (1847-1921), observaron que las diferencias de $\Lambda_m{}^0$ de electrolitos con iones comunes son iguales. Este comportamiento se interpreta considerando que las contribuciones que hacen los iones a dilución infinita son independiente entre sí en el mismo solvente. Esta es la *ley de migración independientes de los iones*.

Teoría de Arrhenius de la disociación parcial de los electrolitos

En 1884, S. Arrhenius postuló la disociación parcial de los electrolitos para explicar la facilidad de sus soluciones para conducir la corriente eléctrica, aún aplicando diferencia de potencial pequeñas, así como el comportamiento anómalo en las propiedades coligativas de este tipo de soluciones, aunque la formulación que analizaremos es de 1887.

En efecto, la intensidad de corriente total se expresa sumando cada una de las contribuciones de los iones presentes en la solución. Si $\tilde{n}_k$ es la concentración de partículas y los iones de carga $z_k e_0$, que realiza sus movimientos con una velocidad límite $v_k=u_k.|E|$ donde u_k es la movilidad del k-ésimo ión y E es la intensidad del campo eléctrico, entonces la intensidad de corriente $i = \sum_k \tilde{n}_k \cdot z_k \cdot e_0 \cdot u_k \cdot A \cdot |E|$. Introduciendo la ley de Ohm, $i = \frac{V}{R} = \kappa \cdot A \cdot \left|\frac{V}{\ell}\right|$, se obtiene

$$\kappa = \sum_k \tilde{n}_k \cdot z_k \cdot e_0 \cdot u_k \qquad \text{Ec. 2.29}$$

Es posible hallar una expresión general para la conductividad molar trabajando con un electrolito $A_{\nu\ominus}C_{\nu\oplus}$ cuya concentración analítica inicial es $\tilde{n}_0$ o c_0 y que se disocia según el siguiente proceso, donde se α es el grado de disociación.

	$A_{\nu\ominus}C_{\nu\oplus}$	$\rightleftarrows$	$\nu_\ominus A^{z\ominus}$ +	$\nu_\oplus C^{z\oplus}$
Inicialmente	$\tilde{n}_0$		--	--
Equilibrio	$\tilde{n}_0\cdot(1-\alpha)$		$\nu_\ominus\cdot\tilde{n}_0\cdot\alpha$	$\nu_\oplus\cdot\tilde{n}_0\cdot\alpha$

El número total de partículas por unidad de volumen $\tilde{n}_T$ es ahora

$$\tilde{n}_T = \tilde{n}_0.(1-\alpha) + \nu_\theta.\tilde{n}_0.\alpha + \nu_\oplus.\tilde{n}_0.\alpha = \tilde{n}_0\,[\,1+ (\nu_\theta + \nu_\oplus -1).\nu]$$

con $\nu= (\nu_\ominus + \nu_\oplus)$ el número total de iones que provienen estequiométricamente como consecuencia de la disociación parcial, $\tilde{n}_T = \tilde{n}_0\,[1 + \alpha(\nu-1)]$. De manera equivalente, la concentración total c_T de partículas (en moles por litro, M), viene dada por $c_T = c_0\,[1 + \alpha(\nu-1)]$. Las concentraciones de cationes y aniones en términos del grado de disociación se expresa de manera sencilla como $\tilde{n}_\oplus = \nu_\oplus\cdot\tilde{n}_0\cdot\alpha$ y $\tilde{n}_\ominus=\nu_\theta\cdot\tilde{n}_0\cdot\alpha$. Así se obtiene (tomando las cargas de los iones en valor absoluto para simplificar la notación):

$$\kappa = \tilde{n}_0 \cdot e_0 \cdot \alpha \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k \qquad \text{Ec. 2.30}$$

En términos de concentraciones molares, $c_0/M= 10^{-3}c_0.N_0$, de manera que ahora se tiene

$$\kappa = \frac{N_0 \cdot c_0}{1000} \cdot e_0 \cdot \alpha \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k \qquad \text{Ec. 2.31}$$

Introduciendo el número de Faraday $F=N_0 \cdot e_0$,

$$\kappa = \frac{c_0}{1000} \cdot F \cdot \alpha \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k \qquad \text{Ec. 2.32}$$

De esta ecuación se obtiene la expresión correspondiente para la conductividad molar Λ_m.

$$\Lambda_m = \kappa \frac{1000}{c_0} = \alpha \cdot F \cdot \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k \qquad \text{Ec. 2.33}$$

Recordando que el número de equivalentes $\beta = \nu_{\oplus} z_{\oplus} = \nu_{\ominus} \cdot |z_{\ominus}|$, se obtiene la siguiente relación para la conductividad equivalente,

$$\Lambda_e = \frac{\Lambda_m}{\beta} = \alpha \cdot F \cdot \sum_k u_k \qquad \text{Ec. 2.34}$$

Las Ec. 2.32 a 2.34 ***son generales*** para una sustancia que se disocia en iones.

Sin embargo, Arrhenius *postuló que las movilidades de los iones son independientes de la concentración del electrolito disuelto*. Con esta hipótesis, debería cumplirse que, $u_k = u_k^0 \quad \forall\, toda\ c$. En el límite para c→0, la conductividad molar $\Lambda_m \rightarrow \Lambda_m^0$ y el grado de disociación tiende a 1. Luego, la Ec. 2.33 adopta la forma

$$\lim_{c \rightarrow 0} \Lambda_m = \Lambda_m^0 = F \cdot \sum_k u_k^0$$

En consecuencia, $\Lambda_m = \alpha \cdot \Lambda_m^0$ o también, $\Lambda_e = \alpha \cdot \Lambda_m^0$. De esta manera, el grado de disociación α puede evaluarse independientemente del tipo de conductividad que se mida, es decir

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} = \frac{\Lambda_e}{\Lambda_e^0} \qquad \text{Ec. 2.25}$$

Si la hipótesis de la independencia de las movilidades se introduce en la Ec. 2.25 se obtiene,

$$\kappa = \frac{c_0}{1000} \cdot F \cdot \alpha \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k^0 \qquad \text{Ec. 2.26}$$

Para un electrolito $A_{\nu\ominus}C_{\nu\oplus}$, la ecuación que define la conductividad molar a dilución infinita toma la forma

$$\Lambda_m^0 = F \cdot \sum_k \nu_k \cdot z_k \cdot u_k^0 \qquad \text{Ec. 2.27}$$

Desarrollando la sumatoria, $\Lambda_m^0 = F \cdot \nu_{\oplus} \cdot z_{\oplus} \cdot u_{\oplus}^0 + F \cdot \nu_{\ominus} \cdot z_{\ominus} \cdot u_{\ominus}^0$ se obtiene una expresión que permite justificar la ley de Kohlrausch de migración independiente de los iones. La conductancia a dilución infinita es la suma de las contribuciones independientes de las

conductividades de los cationes ($\lambda_\oplus^0$) y los aniones (λ_Θ^0). En efecto, definiendo la conductividad molar iónica a las magnitudes $\lambda_\oplus^0 = F \cdot z_\oplus \cdot u_\oplus^0$ y $\lambda_\Theta^0 = F \cdot z_\Theta \cdot u_\Theta^0$, entonces

$$\Lambda_m^0 = \nu_\oplus \cdot \lambda_\oplus^0 + \nu_\Theta \cdot \lambda_\Theta^0 \qquad \text{Ec. 2.28}$$

Por su parte la conductividad equivalente $\Lambda_e^0 = \frac{1}{\nu_\oplus} \cdot \lambda_\oplus^0 + \frac{1}{\nu_\Theta} \cdot \lambda_\Theta^0$.

Ley de dilución de Ostwald

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), propuso la aplicación de la teoría de Arrhenius al equilibrio de disociación de un electrolito, que continúa aplicándose en soluciones de electrolitos débiles. En el caso de un electrolito 1:1,

$$AC \rightleftarrows A^- + C^+ \qquad K_c = \frac{[A^-][C^+]}{[AC]}$$

La constante de equilibrio K_c en términos del grado de disociación y de las conductividades molares, y la concentración analítica c_0 conduce a $K_c = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} c \quad con \quad c = \frac{c_0}{c^\Theta}$.

Introducieno la relación de conductividades molares de Arrhenius,

$$K_c = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^0(\Lambda_m^0 - \Lambda_m)} c \qquad \text{Ec. 2.29}$$

Esta expresión se conoce como la *ley de dilución de Ostwald*. Este modelo no es válido para electrolitos fuertes.

Como ejemplo de aplicación, consideremos una solución acuosa de CH_3COOH. A 25°C, una solución de CH_3COOH de concentración 0,0523 M presenta una conductividad molar Λ_m = 7,202 S.cm^2.mol^{-1}. Para aplicar la Ec. 2.29 se requiere del conocimiento de la Λ_m^o. La misma se puede evaluar recurriendo a la ley de migración independiente de los iones (Ec. 2.28). La suma algebraica de las Λ_m^o de electrolitos fuertes con iones comunes permite resolver el problema. En este caso, se requiere del conocimiento de Λ_m^o de soluciones NaCl, $NaCH_3CO_2$ y HCl, cuyos valores son respectivamente 126,45; 91,01 y 426,16 S.cm^2.mol^{-1} a 25°C. Luego,

$$\Lambda_m^o (CH_3COOH) = \Lambda_m^o (HCl) + \Lambda_m^o (NaCH_3CO_2) - \Lambda_m^o (NaCl) = 390{,}72 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$$

Con esta información y aplicando la Ec. 2.29

$$K_c = \frac{7{,}202^2}{390{,}72 \times (390{,}72 - 7{,}202)} 0{,}0523 = 1{,}82 \times 10^{-5}$$

La constante se refiere al estado estándar c^Θ=1 M, por lo que la constante es adimensional.

Número de transporte

Se define como número de transporte a la fracción de carga que es transportada por los iones. Este concepto fue introducido por J. Hittorf (Alemania, 1824-1914) y es mucha utilidad en el estudio de las propiedades conductoras de las soluciones de electrolito. quien observó que durante la electrolisis, aparecían cambios significativos en la concentración en las regiones

catódicas y aniónicas. Hittorf atribuyó estos cambios a que los iones debían moverse en la solución con distintas velocidades en presencia del campo eléctrico existente en la solución cuando circula corriente. Esta velocidad debe ser proporcional a la intensidad del campo (|**E**|) o gradiente de potencial electrostático, y admitiendo un gradiente constante entre electrodos separados a la distancia L, entonces (|**E**|= V/L). La constante de proporcionalidad se denomina ***movilidad u***, de manera que $v_{ión} = u_{ión}.|\mathbf{E}|$ como se planteara en la §**2.2.8.4** .

Luego, es posible expresar el número de transporte en términos de todas las magnitudes que aparecen en las ecuaciones previas.

$$t_k = \frac{q_k}{q} = \frac{i_k}{i} = \frac{\tilde{n}_k \cdot z_k \cdot v_k}{\sum_k \tilde{n}_k \cdot z_k \cdot v_k} = \frac{\tilde{n}_k \cdot z_k \cdot u_k}{\sum_k \tilde{n}_k \cdot z_k \cdot u_k} = \frac{c_k \cdot z_k \cdot u_k}{\sum_k c_k \cdot z_k \cdot u_k} \qquad \text{Ec. 2.30}$$

En la Ec. 2.30 se han simplificado los factores comunes y se introduce c_k como la concentración de la k-ésima especie. Para electrolitos $z_\oplus = |z_\ominus|$, en los cuales se cumple que $\tilde{n}_\oplus = \tilde{n}_\ominus$

$$t_k = \frac{v_k}{\sum_k v_k} = \frac{u_k}{\sum_k u_k} \qquad \text{Ec. 2.31}$$

Si la solución consta de un solo tipo de electrolito 1:1, 2:2,..

$$t_+ = \frac{q_\oplus}{q_\oplus + q_\ominus} = \frac{v_+}{v_\oplus + v_\ominus} = \frac{u_+}{u_\oplus + u_\ominus}$$

$$t_\ominus = \frac{q_\ominus}{q_\oplus + q_\ominus} = \frac{v_\ominus}{v_\oplus + v_\ominus} = \frac{u_\ominus}{u_\oplus + u_\ominus}$$

Además, debe cumplirse que $t_\oplus + t_\ominus = 1$

J. W. Hittorf, estudio las propiedades conductoras de las soluciones, describió que los iones viajaban a distintas velocidades las que estaban asociadas con los cambios de concentración en las regiones anódicas y catódicas durante una electrolisis.

Si se analizan estos cambios por Faraday de electricidad que circula en la celda, se pueden analizar las variaciones de concentración en el ánodo y el cátodo y la cantidad de moles que migran haciendo en las ecuaciones previas q = 1 *F*. Así, se observan los siguientes fenómenos en las regiones anódica, catódica y la intermedia entre las dos primeras.

- ✓ *Región anódica*: Frente al pasaje de q culombios, en el ánodo se disuelve una cantidad masa de plata para dar iones plata. Esta masa está dada por la ecuación $m_\oplus = M.q/F$, donde M es el peso atómico de la plata. En consecuencia, el número de moles de iones plata que se incorpora en el ánodo $n_\oplus = q/F$.
- ✓ *Región catódica*: Un análisis similar al realizado previamente, muestra que el número de moles de iones plata que se reducen va asociado con una disminución de la concentración en esta región. Así el número de moles de cationes que se descargan es $-n_\oplus = q/F$, donde el signo menos indica cuantos moles de plata desaparecen de la solución.
- ✓ *Región intermedia*: Durante la electrolisis, la cantidad de electricidad que circula por el circuito externo es igual a la que se transporta en el seno de la solución, de manera tal que

$q = q_{\oplus} + q_{\ominus}$. Esto significa que la cantidad de electricidad transportada por los aniones ingresa desde el cátodo a la región intermedia y la misma cantidad van desde la zona intermedia al ánodo, y simultáneamente, $q_{\oplus}$ culombios ingresan desde la región anódica a la intermedia y de esta salen a la catódica. El efecto neto es que no debe haber cambio en la concentración en esta región.

Por lo tanto, la cantidad de moles de iones plata que son transportados desde la región catódica a la anódica es $n_{\oplus} = q_{\oplus}/F$ y para los aniones $n_{\ominus} = q_{\ominus}/F$. Los balances netos pueden resumirse en el siguiente cuadro para la celda electrolítica (+)Ag/$AgNO_3$(c)/Ag(-),

Región anódica	Región intermedia	Región catódica
Ag / $AgNO_3$	$AgNO_3$	$AgNO_3$/Ag
Se forma 1 mol de iones plata: $k_e.F/M$, ⇨		⇨ Se decarga 1 mol de iones plata, -$k_e.F/M$,
Migran $t_{\oplus}$ moles de iones Ag+ hacia la región intermedia contigua	$t_{\oplus}$ moles de plata migran hacia a través de esta región desde el ánodo al cátodo	Ingresan por migración $t_{\oplus}$/M moles de iones Ag+ desde la región intermedia contigua a esta
1-$t_{\oplus}$ moles de iones Ag+ permanecen en la región anódica = número de moles de iones nitrato que ingresan desde la región intermedia contigua	$t_{\ominus}$ moles de nitratos migran hacia a través de esta región desde el cátodo al ánodo.	La concentración de iones plata disminuye en 1-$t_{\oplus}$ moles = número de moles de iones nitrato que migran hacia la región intermedia contigua
Δc de $AgNO_3 \propto t_{\ominus}$ ⇦	No se registran cambios de concentración ⇦	Δc de $AgNO_3 \propto t_{\ominus}$

El número de transporte no es una propiedad del ion, sino que depende de la naturaleza del contraión, como puede apreciarse en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10: $t_{\oplus}$ en soluciones acuosas 0,1 M de distintos electrolitos a 25°C

electrolito	HCl	LiCl	NaCl	KCl	KNO_3	$AgNO_3$	$BaCl_2$
$t_{\oplus}$	0,83	0,32	0,39	0,49	0,51	0,47	0,43

En la Tabla 2.11 se presenta el efecto de la concentración de la sal sobre el número de transporte de distintos cationes.

Tabla 2.11: Efecto de la concentración sobre $t_{\oplus}$ como función de la concentración del electrolito a 25°C.

	c/M						
sustancia	**0,01**	**0,02**	**0,05**	**0,10**	**0,20**	**0,50**	**1,00**
HCl	0,8251	0,8266	0,8292	0,8314	0,8337	---	---
LiCl	0,3289	0,3261	0,3211	0,3168	0,3112	0,3000	0,287
NaCl	0,3912	0,3902	0,3876	0,3854	0,3821	---	---
KCl	0,4902	0,4901	0,4899	0,4898	0,4894	0,4888	0,4882

Del análisis del número de transporte como función de la concentración se obtiene el número de transporte a dilución infinita. Para un electrolito simétrico (1:1 por ejemplo),

$$t_k^0 = \frac{u_k^0}{u_+^0 + u_-^0} = \frac{\lambda_k^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} = \frac{\lambda_k^0}{\Lambda^0} \qquad \text{Ec. 2.32}$$

De esta relación pueden obtenerse las conductividades iónicas a dilución infinita de los iones individuales.

En soluciones de HCl, los valores a dilución infinita a 25°C se conoce que $t_{\oplus}^{o}$ = 0,8296 y Λ_m^{o} = 426,04 S.cm^2.mol^{-1}. En consecuencia

$\lambda_{\oplus}^{o}$ = 349,6 S.cm^2.mol^{-1} $\lambda_{\ominus}^{o}$ = 76,4 S.cm^2.mol^{-1}

$u_{\oplus}^{o}$ = 3,623x10^{-3} (cm/s)/(Volt/cm) $u_{\ominus}^{o}$ = 7,91x10^{-4} (cm/s)/(Volt/cm)

En la Tabla 2.12 se listan valores de conductividades iónicas y movilidades de cationes y aniones comunes.

Tabla 2.12: Conductividades y movilidades de iones comunes a dilución infinita y a 25°C en soluciones acuosas.

Catión	$\lambda_{\oplus}^{0}$/S.cm^2.mol^{-1}	$u_{\oplus}^{0}$/cm/s)/(Volt/cm)	Anión	$\lambda_{\ominus}^{0}$/S.cm^2.mol^{-1}	$u_{\ominus}^{0}$/cm/s)/(Volt/cm)
H^+	349,6	36,2 x 10^{-4}	HO-	199,1	36,2 x 10^{-4}
Li^+	38,7	4,01x 10^{-4}	F-	55,4	5,7 x 10^{-4}
Na^+	50,10	5,19x 10^{-4}	Cl-	76,35	7,91x 10^{-4}
K^+	73.50	7,62x 10^{-4}	Br-	78,1	8,09x 10^{-4}
Mg^{+2}	106,0	6,17x 10^{-4}	I-	76,8	7,96x 10^{-4}
Ca^{+2}	119,0	5.56x 10^{-4}	NO3-	71,46	7,40x 10^{-4}
Cu^{+2}	107.2	5,47x 10^{-4}	CH3CO2-	40,9	4,24x 10^{-4}

La elevada conductividad del protón se debe a la existencia de la estructura de enlaces hidrógeno extendida sobre una amplia región del espacio en el entorno de una molécula de agua. El transporte está asociado con la reorganización de los enlaces de hidrógeno en el proceso de transporte, que determina que el H^+ no tenga que desplazarse efectivamente bajo la diferencia de potencial aplicado. Este mecanismo, que combina una especie de transporte de cargas electrónicas vía enlaces hidrógeno, es lo que determina que su valor sea de 3 a 7 veces mayor que la de otros iones, que efectivamente deben desplazarse entre las moléculas de agua, arrastrando en algunos casos, varias moléculas de solvente. Un comportamiento similar se observa para el anión HO^-.

2.5.5.4 Difusión y transporte en soluciones de electrolitos

Cuando se aplica un campo externo de intensidad $|\mathbf{E}|$, un ion de carga $z_k.e_0$, adquiere una velocidad límite v_k, como consecuencia de la resistencia del medio fuerza viscosa (f_η) dada por la ley de Stokes. Durante este proceso, una fracción de la energía que se entrega externamente se disipa para mantener el valor prácticamente constante de v_k. Combinando la ley de Stokes y el efecto de la fuerza del campo eléctrico,

$$f_\eta = 6\pi \cdot \eta \cdot r_k \cdot \vee_k = |z_k| e_0 |E|$$

El carácter de fuerza de fricción que tiene f_η está justificado por el hecho que este tipo de fuerza es proporcional a la velocidad con que se desplaza la partícula. Llamando f_k al

coeficiente de fricción, entonces $f_\eta = f_k.v_k$. Es fácil verificar que este *coeficiente de fricción por partícula* está dado por la siguiente expresión:

$$f_k = 6\pi \cdot \eta \cdot r_k \cdot = \frac{|z_k| e_0 |E|}{v_k} \quad \Rightarrow \quad f_k = \frac{|z_k| e_0}{u_k} \qquad \text{Ec. 2.33}$$

Recordando la ecuación de Stokes-Einstein para el coeficiente de difusión $D_k = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r_k}$, se puede introducir el coeficiente de fricción f_k, sobre la base de la Ec. 2.33,

$$D_k = \frac{kT}{f_k} \qquad \text{Ec. 2.34}$$

Luego,

$$D_k = \frac{kT}{|z_k| e_0} u_k = \frac{RT}{F} \frac{u_k}{|z_k|} \qquad \text{Ec. 2.35}$$

Esta ecuación relaciona la movilidad iónica de una especie dada con su coeficiente de difusión. Recordando la definición de conductividad molar iónica λ_k

$$\lambda_k = z_k^2 \cdot D_k \frac{F^2}{RT} \qquad \text{Ec. 2.36}$$

Si esta relación se introduce en la correspondiente ecuación para Λ_m de un electrolito fuerte a dilución infinita, se obtiene.

$$\Lambda_m^0 = \frac{F^2}{RT}\left(\tilde{n}_\oplus z_\oplus^2 \cdot D_\oplus + \tilde{n}_\Theta z_\Theta^2 \cdot D_\Theta\right) \qquad \text{Ec. 2.37}$$

A esta expresión se la conoce como *ecuación de Nernst-Einstein*.

En el caso de iones, el coeficiente de difusión D_k depende ahora de la fuerza iónica como consecuencia del papel que juegan en estos sistemas las fuerzas de origen electrostáticas. Por ejemplo, para un electrolito 1:1 como NaCl, la Ec. 2.37, se puede reescribir

$$D_k = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r_k}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln c_k}\right) = \frac{kT}{f_k}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial c_k} c_k\right)$$

La ley de Debye-Hückel para soluciones diluidas, establece que $\ln \gamma_k = -A' z_k^2 \sqrt{I}$, donde I=c para electrolitos 1:1. Entonces, a partir de la Ec. 2.37 puede estimarse que el coeficiente de difusión dependerá de la concentración de la siguiente manera

$$D_k = \frac{kT}{f_k}\left(1 - \frac{1}{2} A' \cdot z_k^2 \sqrt{c_k}\right) \qquad \text{Ec. 2.38}$$

Cuando se trabaja con concentraciones mayores que 0,001 M, conviene trabajar con la ley extendida de Debye-Hückel, $\ln \gamma_k = -A' z_k^2 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$. Para electrolitos 1:1, con I=c.

$$D_k = \frac{kT}{f_k}\left(1 - \frac{1}{2} A' \cdot z_k^2 \frac{\sqrt{c_k}}{\left(1+\sqrt{c_k}\right)^2}\right) \qquad \text{Ec. 2.39}$$

En la Tabla 2.13 se listan coeficientes de difusión de cationes presentes en distintos electrolitos como una función de la concentración de la sal. En la Tabla 18.11b se muestran los resultados para el electrolito LiCl.

Tabla 2.13: Coeficientes de difusión $10^5 D_\oplus/cm^2.s^{-1}$ a 25 °C

c/M	0,05	0,1	0,2	0,5
HCl	3,07	3,05	3,06	3,18
LiCl	1,28	1,27	1,27	1,28
NaCl	1,51	1,48	1,48	1,47

Se puede expresar el coeficiente de difusión de un electrolito MX mediante la Ec. 2.40,

$$D_{MX} = \frac{kT}{f_k}\left(1 - \frac{1}{2}A'\cdot\left|z_\oplus z_\Theta\right|\frac{\sqrt{c_k}}{\left(1+\sqrt{c_k}\right)^2}\right) \qquad \text{Ec. 2.41}$$

En la Tabla 2.14 se listan valores de coeficientes de difusión medidos en soluciones de LiCl a 25 °C,

Tabla 2.14: Coeficientes de difusión del electrolito LiCl en soluciones acuosas a 25°C

c/M	0,001	0,002	0,003	0,005	0,007	0,010
LiCl	1,345	1,337	1,331	1,323,	1,318	1,312

En la Fig. 2.23 se representa el comportamiento del coeficiente de difusión del LiCl. Se observa que la representación según la Ec. 2.41 muestra una dependencia lineal (**I**), con una ordenada al origen D_0=1,365x10^{-5} cm^2.s^{-1} coincidente con el valor de literatura 1,366x10^{-5} cm^2.s^{-1}. En el inserto **II** se observa que el coeficiente de difusión no es lineal en la concentración analítica del LiCl.

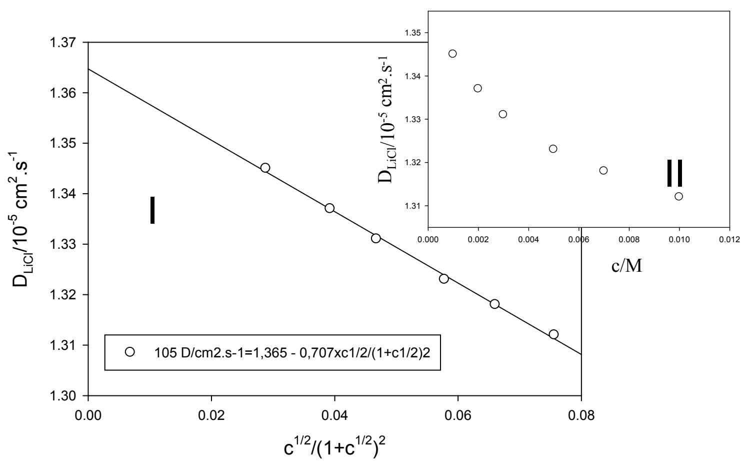


Fig. 2.23: Dependencia del coeficiente de difusión de LiCl con la concentración en soluciones acuosas a 25 oC

2.5.5.5 Medidas de conductividad en aguas de mar. Determinación de la salinidad

El conocimiento de las propiedades fisicoquímicas del agua de los océanos es muy importante, pues el agua de mar es un factor central en la regulación del clima terrestre y soporte de procesos biológicos esenciales para el mantenimiento de las distintas formas de vida, tanto marina, terrestre y aérea.

Dos parámetros importantes de las aguas de mar son su temperatura, su salinidad y su densidad.

La temperatura de las aguas oceánicas oscila entre 1,3 y 3,8 °C. En promedio, la temperatura es de 3,5 °C. Su salinidad oscila entre 34,6 y 34,8, y en promedio alcanza a 34,7. Sin embargo, hay que tener presente que la temperatura del agua superficial toma valores del orden de -1,8 °C en las regiones polares hasta los 30 °C en el trópico.

En la Figura 2.24 se muestra como varía la temperatura del agua en función de la profundidad. Considerando la variación de la densidad, cada 100 m de profundidad, la presión es del orden de unas 10 atm.

Consideremos una parcela de agua de mar. Esta parcela es una región con dimensiones superiores a decenas de m^2 de extensión. La presión que soporta una superficie de agua varía con la profundidad. Se pueden imaginar dos procesos. Si una cierta masa de agua se lleva desde la superficie hasta unos 5000 m de profundidad ($p \approx 500$ atm), esta se comprime y como consecuencia la misma se calienta, pudiendo asimilarse a una compresión cuasi adiabática. El proceso ocurre sin que exista una transferencia significativa de calor en contacto con esta parcela. Por el contrario, si se lleva desde los 5000 m hasta la superficie es de esperar que la parcela se enfríe. La tasa de disminución de la temperatura con la altura se denomina *gradiente vertical de expansión o de compresión* (adiabatic lapse rate, dT/dz), y para el agua marina su valor es de $dT/dz = \pm$ 0,1 a 0,2 K/km, dependiendo del proceso de compresión o de expansión en cuestión.

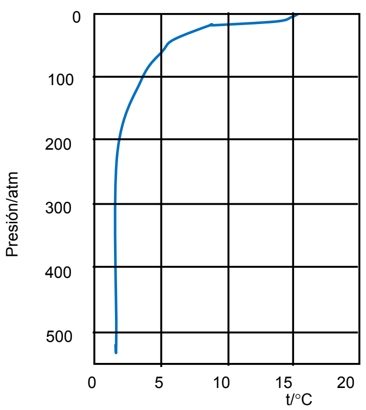


Fig. 2.24: Comportamiento de la temperatura de un agua de mar con una temperatura superficial de unos 15 °C en función de la profundidad.
Curvas similares se pueden observar en función de la latitud. En las regiones polares la temperatura superficial puede ser del orden de 0 °C. En las regiones ecuatoriales, esta temperatura superficial puede mayor a la indicada en esta Figura.

En general, por debajo de la superficie se pueden distinguir 3 regiones, la comprendida hasta los 200 m aproximadamente, donde la temperatura de las aguas es similar a la de la superficie. A partir de esta profundidad, y hasta unos 1000 m (≈ 100 atm) la temperatura decrece hasta alcanzar un valor medio de unos 5 °C. Esta zona de alta tasa de cambio se denomina *termoclina*. A mayor profundidad, el cambio de temperatura puede oscilar entre unos 5 a 2 °C, pero la tasa de cambio de la misma es baja, tal como se puede apreciar en la Fig. 2.24. La termoclina separa estas regiones, pero su comportamiento depende de las estaciones del año.

Cambios en la salinidad del agua producen alteraciones importantes en la densidad de la misma, por lo que estas medidas son relevantes en el estudio de las propiedades del agua marina.

La salinidad del agua de mar se determina a partir de medidas conductimétricas. Las mismas se realizan tomando una solución de referencia, eligiendo una solución estandarizada de KCl. Esta manera de realizar las determinaciones permiten incrementar la precisión en el orden de ±0,001 en este tipo de medidas. Para alcanzar este tipo de precisión, la conductividad debe ser medida en ±1 parte en 40.000. En este marco, la salinidad se define un unidades prácticas (PSU=practical salinity units). A diferencia de lo que suele encontrarse en la literatura, la salinidad en esta escala no se expresa en ‰. Así la salinidad estándar S= 35 y no 35‰. El valor de S=35 no implica que el agua de mar tenga disuelto 35 g de sal por kilogramo (Douglas A. Segar, Introduction to Ocean Sciences, 3ra Ed. 2012).

La composición del agua de mar estándar de salinidad S=35 se prepara de manera que las molalidades (mol×kg^{-1} de H_2O) en cada una de las especies relevantes sean las que se muestran en la Tabla 2.15, y es la base para la medida actual de la unidad práctica de salinidad aceptada internacionalmente. Sin embargo, cambios en la concentración de CO_2 en la atmosfera y en producirá cambios en las cantidades de CO_3^{2-} y de HCO_3^-, lo que puede llegar a forzar una nueva escala molal en función de esas variaciones.

Tabla 2.15: Concentración molal en las distintas especies presentes en agua de mar a 25 °C. La presión de CO2 sobre esta solución es de 337 μatm. La masa de agua en esta solución por kg es 964.83496 g (m=0.580283). Fuente: Frank J. Millero, Chemical Oceanography, 4ta Ed., CRC Press, Taylor & Francis Group (2013)

a) cationes

Especie	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Sr^{2+}
m/g.kg H_2O	0.4861	0.0547	0.0107	0.0106	9.4000×10^{-5}

b) aniones, excepto $B(HO)_3$)

Especie	Cl^-	SO_4^{-2}	HCO_3^-	Br^-	CO_3^{2-}	$B(HO)_4^-$	F^-	OH^-	$B(HO)_3$
m/g.kg H_2O	0.5658	0.0293	1.7803×10^{-3}	8.727×10^{-4}	2.477×10^{-4}	1.045×10^{-4}	7.09×10^{-5}	8.50×10^{-6}	3.259×10^{-4}

En la preparación de estas soluciones estandarizadas hay que tener presente que los reactivos empleados pueden contener algunas de estas especies en concentraciones trazas, cuyas concentraciones pueden ser mayores que las que contiene el agua de mar natural.

La salinidad se expresa en términos de la relación R = $C_{muestra}/C_{estándar}=C_m/C_s$. Esta relación se toma normalmente a 15 °C y suele escribirse como R_{15}. En general, para expresar la salinidad en términos de R, se adoptan ecuaciones del tipo

$$S = a_0 + a_1 \cdot R_t^{1/2} + a_2 \cdot R_t + a_3 \cdot R_t^{3/2} + a_4 \cdot R_t^2 + ...$$

En este tipo de desarrollo, los coeficientes se evalúan con mucho cuidado. La relación Rt representa la relación de conductividades evaluadas a presión atmosférica (que se toma como p=0)

$$R_t = \frac{C(S,t,0)}{C(35,15,0)}$$

Para considerar el efecto de la profundidad, donde la presión p difiere de la presión atmosférica, esta relación se debe reescribir, y la siguiente expresión es la que se propone con frecuencia en la literatura,

$$R_t = \frac{C(S,t,p)}{C(S,t,0)} \times \frac{C(S,t,0)}{C(35,t,0)} \times \frac{C(35,t,0)}{C(35,15,0)} = R_p \cdot R_S \cdot r_t$$

R_p, R_S y r_t pueden estimarse o evaluarse a partir de estudios y modelos que describan los efectos de la salinidad, la temperatura y la presión.

La concentración de los constituyentes del mar varían de una región a otra, pero en forma empírica se aplican las observación realizadas en el año 1884 sobre 77 muestras de distintas aguas de mar provenientes de diferentes regiones del planeta. Esta observación, debida al químico escocés William Dittmar (1833-1892), se conoce como la *ley de las proporciones constantes*. Esta ley indica que la relaciones de proporcionalidad de los constituyentes más abundantes se mantienen constantes en todos los océanos (M. Allaby, A Dictionary of Earth Sciences, 3rd Ed., Oxford Academic Press, 2008).

La fuente de sales en los océanos son las que aportan las corrientes de agua que erosionan constantemente los suelos continentales, proceso que es muy lento, abarcando períodos de millones de años.

Estudios satelitales en las medidas de la salinidad de aguas de mar: El proyecto SAC-D/Aquarius

Este proyecto resultante de la cooperación argentina en la investigación espacial con otros países, permite evaluar la salinidad de los océanos y de otras variables meteorológicas de la atmósfera terrestre de interés en el campo de las ciencias del ambiente.

La medida de la salinidad debe realizarse en condiciones de temperatura controlada por la dependencia de la movilidad de los iones con la temperatura a consecuencia de la dependencia de la viscosidad del medio con la temperatura descrita por la Ec. 2.22 (Arrhenius-Guzman-Andrade). La relación entre la viscosidad y la conductividad se puede deducir de las Ec. 2.33 a 2.37. El control de la temperatura permite una exactitud de ±0,001 en unidades prácticas de la salinidad.

La determinación global de la salinidad de los mares y océanos ha sido monitoreada a través del satélite Aquarius. Este satélite formó parte de las actividades argentinas en el campo de la investigación espacial en el marco de un proyecto de cooperación internacional encarado entre la Comisión Nacional de Actividades Espaciales (CONAE) y, como socio principal, se contó con el apoyo de la NASA. También participaron las agencias espaciales de Francia (CNES), Italia (AI), Canadá (CSA) y Brasil (QEB/INPE). En Argentina, contribuyeron la Comisión de Energía Atómica (CNEA), la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata (**UNLP**), el Instituto Argentino de Radioastronomía (**IAR**), el Centro de Investigaciones Ópticas (**CIOP**), la Universidad Tecnológica Nacional (**UTN**), y el Instituto Universitario Aeronáutico (**IUA**). La construcción de la plataforma satelital fue realizada por INVAP S.E., empresa de base tecnológica, instalada en la provincia de Río Negro, Argentina.

El satélite, conocido como *SAC-D/Aquarius*, fue lanzado en el año 2011 desde una base en Estados Unidos. La sigla SAC-D significa "Satélite de Aplicaciones Científicas-D".

Argentina tiene experiencias en esta serie de satélites, siendo A, B, C y D las secuencias en las que estos instrumentos de investigación fueron lanzadas al espacio. En la Fig. 2.25 se muestra un esquema del satélite SAC-D/Aquarius de investigación.

Para mayores detalles puede consultarse http://www.conae.gov.ar/index.php/espanol/misiones-satelitales/sac-d/objetivo.



Fig. 2.25: (a) Satélite SAC-D/Aquarius (b) logo de la misión

Este satélite de observación climática y oceanográfica ha permitido obtener la salinidad de los océanos entre 2011 y 2015 (fecha en la que la unidad quedó fuera de servicio). Esta parte del proyecto fue operado por la NASA.

La presencia de un radiómetro y un escaterómetro integrados, monitoreado por la NASA, permitió medir la salinidad superficial del mar y la humedad del suelo. La contraparte argentina permitió incorporar un radiómetro de microondas para determinar la velocidad de los vientos y el contenido de vapor de agua en la atmósfera sobre el mar. También estaba instalado una unidad de detección en el infrarrojo cercano para la observación de incendios, volcanes y la temperatura superficial del mar. Otros equipos permitieron observar la iluminación urbana, tormentas eléctricas, etc.

El radiómetro de microondas recibe las emisiones de una dada longitud de onda, desde la superficie de los océanos y dada su alta sensibilidad puede detectar las variaciones de la salinidad en un intervalo muy estrecho. Por su parte el escaterómetro emite una radiación de una frecuencia bien definida (1,4 GHz) que interactúa con la superficie del océano y retorna al instrumento para alimentar al radiómetro de microondas. Estos instrumentos se suplementan, de manera que en condiciones de mar calmo, el escaterómetro no aporta información esencial, pero se vuelve relevante en condiciones donde el mar está agitado.

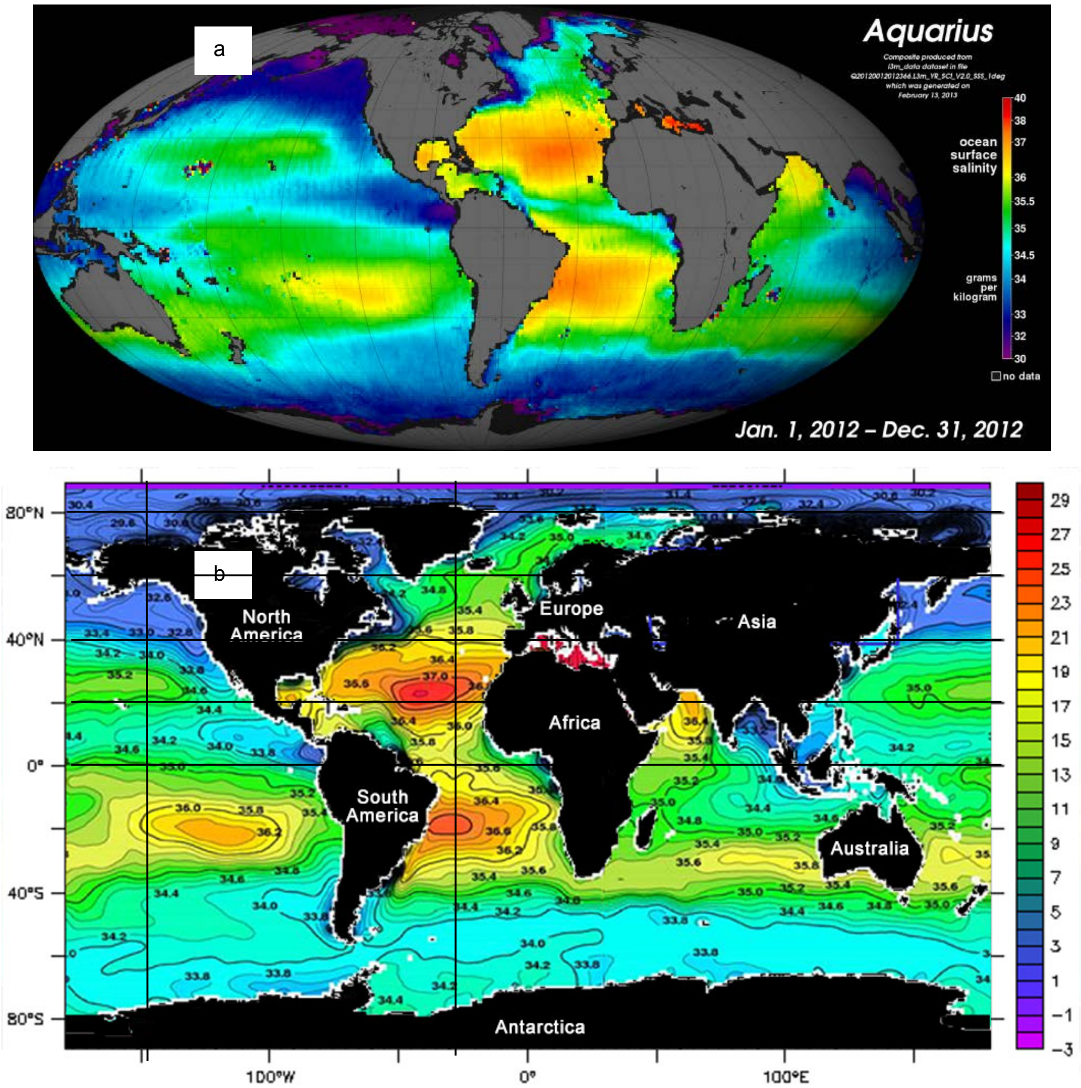
Las mediciones satelitales dan información de la temperatura que es relevante para determinar la concentración salina del mar. Las aguas frías y más saladas son más densas, y las mismas descienden. Esta agua es reemplazada por agua más cálida y menos salada. Este proceso inicia un mecanismo de transporte que abarca el océano Atlántico, las aguas de la Antártida, llegando al índico y luego al Pacífico, generando corrientes que circulan a lo largo del planeta.

Las cartografías de salinidad pueden consultarse en el sitio web de la NASA y de la CONAE. En la Fig. 2.26a se muestran mapas de la salinidad de los mares y océanos y la Fig. 2.26b las líneas

de salinidad constante. En la Fig. 2.27 se muestra esquemáticamente la variación de la salinidad en función de la latitud (-60 S hasta 60 N). Esta variación fue registrada por el satélite Aquarius en su misión y los valores corresponden aproximadamente al meridiano 25 Oeste y 160 Oeste en áreas del Océano Atlántico y del Océano Pacífico respectivamente.

La salinidad varía en función de los cambios introducidos por los procesos de evaporación y la congelación de las aguas, que dan lugar a un incremento de este parámetro. Los regímenes de lluvia, desembocadura de ríos y fusión de los hielos conducen a una disminución de la salinidad.

Como se puede apreciar en las Fig. 2.26 y Fig. 2.27, las aguas superficiales del Océano Pacífico poseen una menor salinidad (y en consecuencia, densidad) por la menor incidencia de los procesos de evaporación en comparación a los registrados en el Océano Atlántico Norte.



Valor promedio de la salinidad en la superficie de los océanos

Fig. 2.26: (a) resultado de la campaña 2012 del Aquarius-SAC-D (b) líneas de isosalinidad determinadas en la campaña anual 2011/2012 de la misión Aquarius-SAC-C. Las regiones de alta y baja salinidad se destacan en rojo y violeta.

A mayor precipitación pluvial, se observa una menor salinidad de las aguas, tal como se pone en evidencia en las regiones ecuatoriales, mientras que latitudes cercanas a los 30° norte y sur, la evaporación se traduce en el incremento de esta variable.

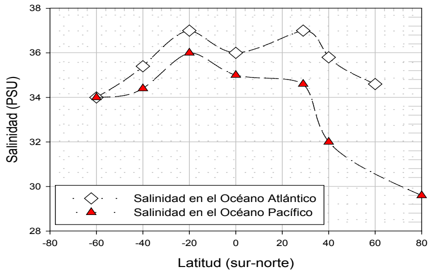


Fig. 2.27: Distribución esquemática de la salinidad en las distintas latitudes en las regiones de los Océanos Atlántico y Pacífico. Los máximos coinciden con los trópicos (+20 Norte y -20 Sur en esta figura). La salinidad en el Océano Atlántico presenta un mínimo en el Ecuador.

La temperatura en el Ecuador oscila entre los 29 y 30 °C y desciende en las latitudes N y S.

En la Fig. 2.28 se muestra el comportamiento de la salinidad y la conductividad con la profundidad.

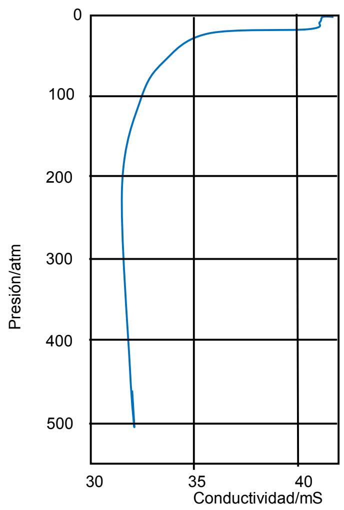
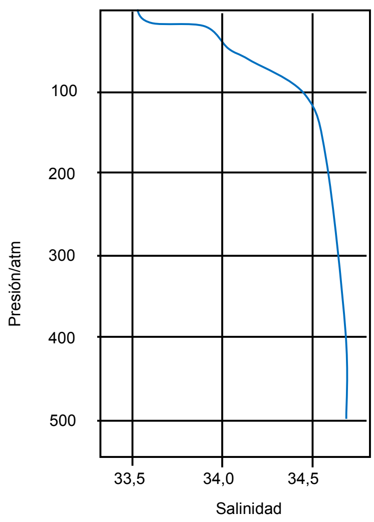


Fig. 2.28: Comportamiento de la conductividad y la salinidad correspondiente a las determinaciones realizadas en la región Noreste del Pacífico Norte.



Asociada con la salinidad se puede considerar la densidad del agua de mar, que presenta un comportamiento similar al esquematizado en la Fig. 2.28, aunque con variaciones regionales. La densidad de este tipo de aguas depende de la temperatura y de la salinidad, variables que deben ser consideradas en el estudio del comportamiento de esta propiedad. En las regiones entre las latitudes 20 °S y 20 °N (regiones tropicales) y ecuatoriales, se observa que la densidad de la capa superior del agua de mar es aproximadamente uniforme, pero luego la densidad aumenta rápidamente con la profundidad hasta los 1000 m. Esta región se denomina *"picnoclina"* (Fig. 2.29). A partir de esta región, la densidad se incrementa muy lentamente con la profundidad.

Al ser la temperatura y la salinidad el factor controlante, los cambios en la densidad con la profundidad determina la estabilidad estática de las aguas de mar. A mayor estabilidad deben esperarse una disminución importante de la mezcla vertical de las aguas oceánicas.

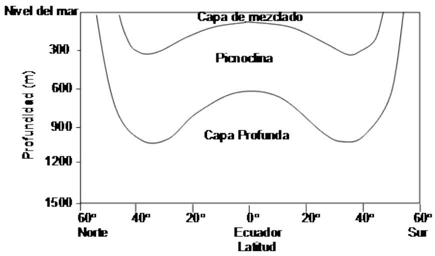


Fig. 2.29: Estructura simplificada de las regiones o capas de las aguas de mar. El comportamiento de la densidad es paralelo a la temperatura y salinidad.

La división esquematizada en la Fig. 2.29 describe adecuadamente lo que se observa a latitudes entre 50° S y 50°N. A latitudes mayores la picnoclina y la capa de mezclado no están presentes en esta estructura.

La radiación solar provee la energía para inducir la circulación de las aguas oceánicas, que se pueden agrupar como circulación horizontal y vertical.

El régimen de vientos sobre la superficie de las aguas de mar tiene influencia hasta algunos cientos de metros, lo que se traduce en una circulación horizontal de las mismas.

Sin embargo, puede ocurrir que el movimiento de las aguas sea ocasionado por cambios en la temperatura y la salinidad. En este caso pueden observarse fenómenos de circulación vertical y de aguas profundas. Se habla de circulación *"termohalina"*, cuando se conjugan cambios en la salinidad y la temperatura.

La estructura esquematizada en la Fig. 2.29 es un ejemplo notable del efecto de la gravedad en su conformación. El agua más densa desciende mientras que la de menor densidad asciende. Sin embargo, la picnoclina presenta una alta estabilidad que actúa como una barrera natural entre la capa profunda y la superior. Esta alta estabilidad dificulta el *mezclado vertical* de las aguas de mar. Cuando las aguas son estables, estas tenderán a permanecer en ese estado sin experimentar cambios importantes. Después de una perturbación, como el movimiento vertical, este sistema regresa a las condiciones iniciales. Las tormentas de viento que son observables en el océano producen también perturbaciones en las estratificación al facilitar la transferencia de aguas más frías hacia la superficie. Sin embargo, la disminución de los vientos restablece la estratificación.

Tal como se indicara previamente, en el análisis del perfil de temperatura se mantienen las tres zonas que se esquematiza en las Fig. 2.24 y Fig. 2.29. La temperatura hasta los 200 m es similar a la de la superficie. Por debajo de los 200 m, la temperatura decrece rápidamente, llamándose *termoclina* la zona con el máximo descenso.

Una *termoclina* es una capa estratificada que separa una región de menor densidad (aguas superficiales) de otra inferior, a menor temperatura y mayor densidad. La zona más profunda es aquella donde se observa el mayor descenso de temperatura en una columna de agua, pudiendo su presencia experimentar cambios estacionales.

Por debajo de los 1000 m, la temperatura cambia lentamente. En latitudes bajas, la temperatura superficial es del orden de 20 °C, mientras que en esa región a profundidades mayores desciende a valores entre 2 y 5 °C, estando separadas estas zonas por termoclinas permanentes.

A su vez, en latitudes medias, la capa hasta 200 m presenta temperaturas de unos 15 °C, decreciendo hasta 5-10 °C en las épocas invernales. La termoclina no es permanente, pudiéndose observarla en el verano pero despareciendo en invierno. Esta variación estacional en la termoclina juega un papel importante en el proceso de mezclas de agua a gran profundidad y una mayor tasa en el incremento de nutrientes hacia la aguas superficiales.

2.5.5.6 Medidas de conductividad en aguas naturales

La medida de la conductividad permite obtener información práctica indirecta sobre la cantidad de sales o sólidos disueltos en un agua natural. Los sólidos en suspensión deben ser eliminados mediante una filtración con membranas de 0,2 micrones. Como se ha visto en la sección previa, a mayor conductividad mayor es la cantidad de sales disueltas o de sólidos.

La medida de la conductividad es sencilla y de alta precisión, por lo que debe realizarse con mucho cuidado. Esta determinación, da la medida de sólidos totales disueltos. Se han propuesto diversas correlaciones entre la medida de la conductividad específica κ, y una de las empleadas con regularidad expresa que

$$\kappa\ /\mu S.cm^{-1} \approx [(\text{Sólidos Totales Disueltos}) \times 2]\ \text{ppm}$$

Es importante tener en cuenta que en las aguas naturales el contenido de sales disueltas varía de muestra a muestra.

Se supone que la distribución en composición porcentual de cada uno de los iones que se encuentran en solución es relativamente la misma. (Fuente: http://www.oocities.org/edrochac/ sanitaria/parametros1.pdf).

Las sales disueltas introducen especies que contienen sodio (Na^+), calcio (Ca^{+2}), potasio (K^+) y magnesio (Mg^{+2}). Los aniones frecuentes son los iones cloruro (Cl^-) y sulfato (SO_4^{-2}), carbonato y bicarbonato. Los nitratos y fosfatos no contribuyen de forma apreciable a la conductividad aunque son muy importantes biológicamente.

Las sales afectan la calidad tanto del agua potable como las aguas de riego, e influyen en la biota acuática, donde cada organismo tolera una gama de valores de conductividad. En este sentido, la composición iónica del agua puede ser crítica. Por ejemplo, los *cladocerans* (pulgas de agua) son mucho más sensibles al cloruro de potasio que al cloruro de sodio en concentraciones iguales.

La conductividad varía en función de la fuente de agua: agua subterránea, agua de escorrentía de la agricultura, aguas residuales municipales y aguas de precipitación pluvial.

La determinación de la conductividad puede ser un indicadora de filtración en agua subterránea o de fugas de aguas residuales. (Fuente: http://www.waterboards.ca.gov/ water_issues)

La tierra y las rocas descargan iones en las aguas que fluyen a través y por encima de ellas, por lo que la geología de una cierta zona determina la cantidad y el tipo de iones presentes en los cuerpos de agua. Por su parte, la marea influye en la salinidad y la conductividad de los ríos costeros. El aerosol del mar incorpora sales en el aire hasta que la lluvia los descarga de nuevo en los ríos.

El flujo de los ríos hasta los estuarios puede afectar mucho la salinidad de las aguas en las zona de contacto entre el agua salada y el agua dulce. Esto es muy importante para la sobrevivencia de los organismos de los estuarios.

Conductividad de aguas para su empleo en agricultura

En la calidad química del agua para riego, es necesario analizar tres aspectos fundamentales:

A.- Peligro de salinización de los suelos

B.- Peligro de sodificación de los suelos

C.- Toxicidad de algunos iones

Analizaremos algunos aspectos de estos aspectos

A.- Peligro de salinización de los suelos

En la Tabla 2.16 se muestran los aspectos relacionados con la presencia de sales en suelos resultantes de su interacción con aguas naturales

La forma de medir o cuantificar la salinidad de los suelos es a través de la conductividad eléctrica de una solución suelo-agua, en proporciones definidas. El extracto de la pasta saturada del suelo y el extracto en proporción suelo-agua de 1:2,5 es la relación más usada.

Los parámetros de salinización de suelos se suelen clasificar en distintas clases, a saber

C1: Agua de baja salinidad, puede usarse para la mayor parte de los cultivos, en casi todos los suelos.

C2: Agua de salinidad moderada, puede usarse en casi todos los cultivos con suelos de buena permeabilidad.

C3: Agua de salinidad media, debe usarse en suelos de permeabilidad moderada a buena, y aún así, efectuar riegos de lavado para evitar que se acumulen las sales en cantidades nocivas para las plantas

C4: Agua de salinidad alta, sólo debe usarse en casos de suelos de buena permeabilidad, para que los riegos de lavado, produzcan una lixiviación suficiente.

C5: Agua de salinidad muy alta, inapropiada para el riego; sólo puede usarse en suelos muy permeables y con manejos técnicos muy cuidadosos

CLASES	PELIGRO DE SALINIZACIÓN	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA ($mS.cm^{-1}$ a 25°C)	CONTENIDO DE SALES TOTALES ($g.L^{-1}$)
C1	Bajo	< 250	<0,15
C2	Moderado	250-750	0,15-0,50
C3	Medio	750-2250	0,50-1,15
C4	Alto	2250-4000	1,15-2,50
C5	Muy alto	4000-6000	2,50-3,50
C6	Excesivo	>6000	>350

Conductividad eléctrica ($mS.cm^{-1}$ a 25°C). Pasta saturada	Conductividad eléctrica ($mS.cm^{-1}$ a 25°C). Extracto 1:2,5 suelo-agua	Clasificación	Observaciones
0-2	0-0,5	Normal	De uso ilimitado
2-4	0,5-1	Ligeramente salino	De uso limitado en cultivos muy sensibles
4-8	1-2	Moderadamente salino	Limita el crecimiento de cultivos - Pérdida de rendimiento
8-16	2-4	Fuertemente salino	Apto para cultivos tolerante a estos niveles de salinidad
> 16	> 4		Solo apta para muy pocos cultivos

B.- Peligro de la *"sodificación"* de los suelos:

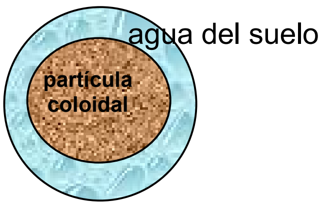
- ✓ **Suelos Sódicos:**

El alto contenido de sodio (alto P.S.I.= porcentaje de sodio de intercambio) respecto a los otros cationes, puede producir un efecto de dispersión de las partículas arcillosas y de la materia orgánica, con pérdida de estructura del suelo e impermeabilización,

Se deterioran las condiciones físicas del suelo, pues las partículas son arrastradas a pocos centímetros de profundidad, acumulándose y formando una capa densa poco permeable.

- ✓ **Distribución de las sales y el sodio en el suelo:**

La arena, el limo y las arcillas del suelo, son las partículas sólidas que se encuentran rodeadas por agua y que le dan humedad al suelo. Las sales pueden estar disueltas en la solución del suelo (capa externa de la figura) y que se manifiestan a través de la conductividad del suelo o bien adsorbidas por el complejo de intercambio (capa interna de la figura) en cuyo caso el problema es el sodio y su cantidad relativa con respecto a los otros cationes adsorbidos como: calcio, magnesio, potasio y protones.



El límite crítico de contenido de sodio es de P.S.I. igual o mayor a quince, o de 2,5 (mEq/100g) de suelo.

CLASIFICACIÓN	P.S.I.(%)
Ligeramente sódico	7-15
Moderadamente sódico	15-20
Fuertemente sódico	20-30
Mu fuertemente sódico	> 30

El peligro de la "*sodificación*" de suelo se ve agravado y acelerado por la presencia de carbonato o bicarbonato de sodio.

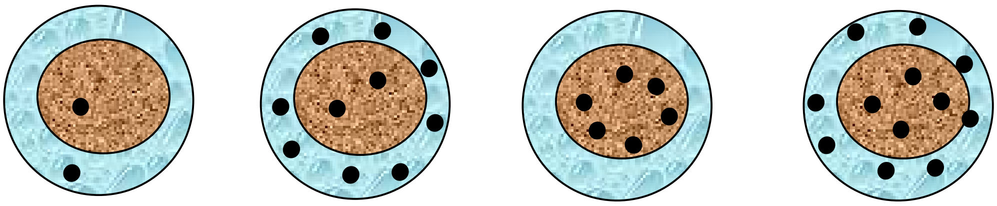
En suelos ácidos: (1)

$$Coloide\text{–}H + HCO_3Na \rightarrow Coloide\text{–}Na + CO_2\,(g) + H_2O$$

En suelos neutros y alcalinos (2)

$$Coloide\text{-}Ca + 2\ HCO_3Na \rightarrow Coloide\text{-}Na_2 + CO_3Ca + CO_2\,(g) + H_2O$$

Los tipos de suelos se describen sobre la base de la distribución de las sales como se esquematiza a continuación:



Los suelos de Tipo I son normales, con una conductividad del extracto a saturación menos a 2 $mS.cm^{-1}$. En este caso, el contenido de sodio es bajo y no se observan efectos nocivos en las plantas y suelos.

En el caso de los suelos Tipo II, son salinos presentando una conductividad mayor a 4 $mS.cm^{-1}$. Tienen efecto sobre la presión osmótica de la solución del suelo alterando la adsorción de agua y nutrientes desde la raíz.

En los suelos de Tipo III, la estructura del sólido se ve afectada por la alta concentración de sodio. A estos suelos se los denomina "*sódicos*".

En último caso, los suelos de tipo IV se describen como salino-sódicos. En estos sistemas, los efectos combinan los de Tipo II y Tipo III.

C.- Toxicidad de algunos iones para plantas

- *Sodio*: Cada cultivo tiene distintos límites de tolerancia al Na^+. Algunas especies tienen un límite de 0.25 a 0.50% de peso seco de la hoja. Los síntomas más frecuentes son sequedad y quemadura de la hoja desde los bordes hacia el centro de la hoja.
- *Cloruro*: este anión se encuentra solución del mismo y puede ser absorbido por las raíces y conducido a las hojas, provocando quemaduras en la punta o extremo de la hoja para luego extenderse por los bordes
- *Borato*: Es un micronutriente esencial para las plantas, pero en exceso, se vuelve tóxico, ya que al ser absorbido por las raíces de la planta, es transportado a otras partes de ella, acumulándose en tallos y hojas produciendo amarilleo en las puntas de las hojas y sequedad en los tejidos, extendiéndose luego al centro y borde de las mismas.

  Es un elemento que puede tener efecto sobre la salud humana.

Las aguas para riego deben controlar el contenido de boro. Así, se conoce que distintas plantas tienen diferentes tolerancia al elemento. Por ejemplo,

- ✓ Limonero es muy sensible, tolerancia en boro < 0,5 ppm
- ✓ Trigo, cebada, girasol, frutilla, sensibilidad media [tolerancia 0,75-1 ppm]
- ✓ Tomate, poco sensible, tolerancia 4-6 ppm
- ✓ Algodón, tolerancia 6-16 ppm

Los valores previos varían con el clima y el tipo de suelo

Estos casos ponen en evidencia la importancia del conocimiento de la conductividad ionica de las aguas para tanto para su consumo como para su uso en la agricultura.

2.6 Ciclo hidrogeológico del agua

Hasta este punto hemos estudiado las propiedades químicas y fisicoquímicas de las aguas.

Concentraremos nuestra atención en los procesos que involucran los ciclos naturales del agua en la naturaleza.

El agua se presenta en la naturaleza en atmósfera (vapor de agua, nubes), en aguas superficiales (escorrentía o fluvial), en lagunas naturales o las que se resultan de embalses, subterráneas y finalmente en aguas marinas.

Existe una dinámica intensa entre estos tipos de agua, sea por evaporación de las aguas, escorrentías, por sublimación, así como su precipitación bajo la forma de lluvia, nieve o movimientos de las aguas de río hacia el mar, infiltración de aguas hacia el interior de la tierra formando napas y ríos subterráneos que también fluyen hacia el mar.

En estos procesos, se estima que el movimiento de vapor de agua desde el mar hacia tierra firme es del orden de $1{,}8\times10^{15}$ litros por día, distribuidos (en billones de litros/día) de la siguiente manera:

- ✓ Movimiento de vapor de agua hacia tierra firme: ≈ 110
- ✓ Precipitación sobre océanos y costas: ≈ 1055
- ✓ Precipitación en suelos como lluvia y nieve: ≈ 304
- ✓ Escorrentías hacia el mar: ≈ 110
- ✓ Evaporación y transpiración: ≈ 195

El agua de mar cubre aproximadamente el 70% de la superficie terrestre. El volumen de agua en los océanos y mares se ha estimado en $1{,}3\times10^{9}$ de km^3 (96,5%).

Una imagen del planeta Tierra (Fig. 2.30) tomada desde la Luna, pone de relieve la extensión de la masa de agua de los mares, cuya profundidad media es de 3,9 km (en las denominadas fosas Marianas, en el océano Pacifico, la profundidad alcanza a ≈ 11 km, mientras que el océano Ártico alcanza una profundidad de 1,5 km aproximadamente).

Si se considera un casquete esférico de espesor igual a ΔR=3,9 km como parte de una esfera de radio medio R= 6371 km, el volumen de agua debería estar dado por la conocida

expresión $4\pi R^2 \Delta R = 2x10^9$ km^3. La estimación es razonable, considerando las simplificaciones realizadas para este cálculo.

Los ríos son una fuente significativa del acceso y uso por parte de las poblaciones constituyendo un total del orden de $1{,}25\times10^3$ km^3 número que representa alrededor del 0,0001% del agua total del planeta.

En general, la fracción de agua dulce está distribuida en los casquetes polares, los glaciares y las nieves permanentes, conformando un 68% del volumen total de agua. De este 68%, aproximadamente un 30% se halla como agua dulce subterránea. Los porcentajes restantes están distribuidos como humedad en la tierra (≈ 0,05%), permafrost (escarcha de las regiones periglaciares) (≈ 0,86%) y lagos (≈ 0,26%), ríos 0,006% y de agua de pantanos un 0,04%. En la atmósfera se puede contabilizar un 0,04%, correspondiente a un 0,001% del agua total del planeta.

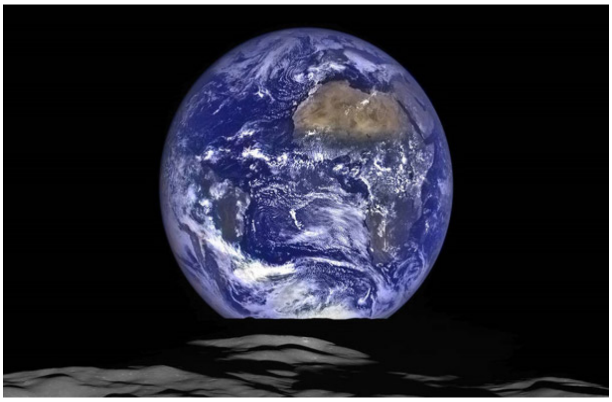


Fig. 2.30: Imagen difundida por la NASA (diciembre de 2015) en la que se aprecia el color azul del planeta. La foto fue tomada desde una distancia de 300.000 km
En esta imagen de la Tierra se observa como emerge en el horizonte lunar y la foto fue tomada con ayuda de la sonda Lunar Reconnaissance Orbiter (LRO) destinada al estudio de los polos lunares.

No toda el agua subterránea es dulce. Del total de 2.34×10^7 km^3 de agua subterránea el 31% aproximadamente es de agua dulce.

Es importante valorar que el agua no sólo es requerida para el consumo de los seres vivos, sino que se emplea intensivamente en la industria, la agricultura y la ganadería. Estas dos últimas actividades consumen del orden del 70% del agua potable.

Aunque los números parecen sorprendentemente muy elevados cuando se expresan en km^3, la masa total de agua en la Tierra es el del orden de 0,02% de la masa total del planeta. ***Este dato refleja que la Tierra es un planeta extremadamente seco, poniendo de relieve que el agua es un bien preciado pero escaso, el cual debe ser cuidadosamente empleado y protegido***.

Capítulo 3
Procesos fisicoquímicos en la atmósfera

3.1 Introducción

La atmósfera es la capa gaseosa que rodea a la Tierra y que se extiende más allá de los 500 km desde la superficie del planeta.

Está constituida por distintos gases y su composición química varía con la altura. En ella tienen lugar distintos tipos de reacciones químicas, tanto térmicas como fotoquímicas.

En general, tanto la temperatura, presión, densidad, incluyendo la especiación química (especies moleculares, radicales, iones, etc.) varían con la altura.

La atmósfera puede dividirse en distintas regiones o capas, de espesor variable en función de sus principales características químicas y fisicoquímicas.

Estas variaciones, particularmente sobre la base del perfil de temperatura de la atmósfera, esta se puede describir dividiéndola en varias capas, las que normalmente se denominan como:

- ✓ *Tropósfera,* que se extiende *hasta* aproximadamente 10 a 15 km medidos desde el nivel del mar. La temperatura desciende unos 6-7 $K.km^{-1}$ hasta unos 220 K en forma regular hasta el límite de la tropopausa para luego aumentar debido a los procesos químicos exotérmicos que tienen lugar en la tropopausa-estratósfera.
- ✓ *Estratósfera*, que se extiende entre aproximadamente 10-15 km hasta unos 50 km. Muchos de los procesos químicos, físicos y fisicoquímicos están integrados entre la troposfera y esta región, de manera que deben estudiarse en forma conjunta como un sistema integrado. Las reacciones que involucran el ciclo natural del ozono es responsable del aumento de temperatura desde unos 200 K hasta unos 280 K, para luego disminuir hasta los 80 km de altura a aproximadamente 180 K, definiendo el límite superior de la mesósfera.
- ✓ *Mesósfera*, que se extiende entre los 50 a los 90 km. La composición de la atmósfera es aproximadamente constante, constituida por un 78,08% de N_2, un 20,95 % de O_2, un 0,93% de Ar y un 0,04 % de CO_2 como constituyentes principales.
- ✓ *Ionósfera (Termósfera).* Esta capa se extiende desde el límite superior de la mesósfera hasta los 500 km. El N_2 es principalmente constituyente desde los 90 km, límite inferior y los 250 km, mientras que desde esta distancia hasta los 500 km los átomos de oxígeno es

el constituyente más abundante. La temperatura en la ionósfera se incrementa regularmente desde los 180 K hasta temperaturas superiores a los 1500 K.

- ✓ *Exósfera*. Esta región se extiende por encima de los 500 km, y los constituyentes mayoritarios son átomos de oxígeno, átomos de He y por encima de los 2500 km la especie más abundante son átomos de H.

Los límites entre las capas mencionadas previamente se denominan tropopausa, estratopausa, mesopausas y termopausa. Estas regiones corresponden a cambio en el perfil de temperatura, presentando valores mínimos y máximos en relación con la altura.

En la Fig. 3.1 se pueden observar los perfiles de temperatura y de presión en las distintas regiones de la atmósfera.

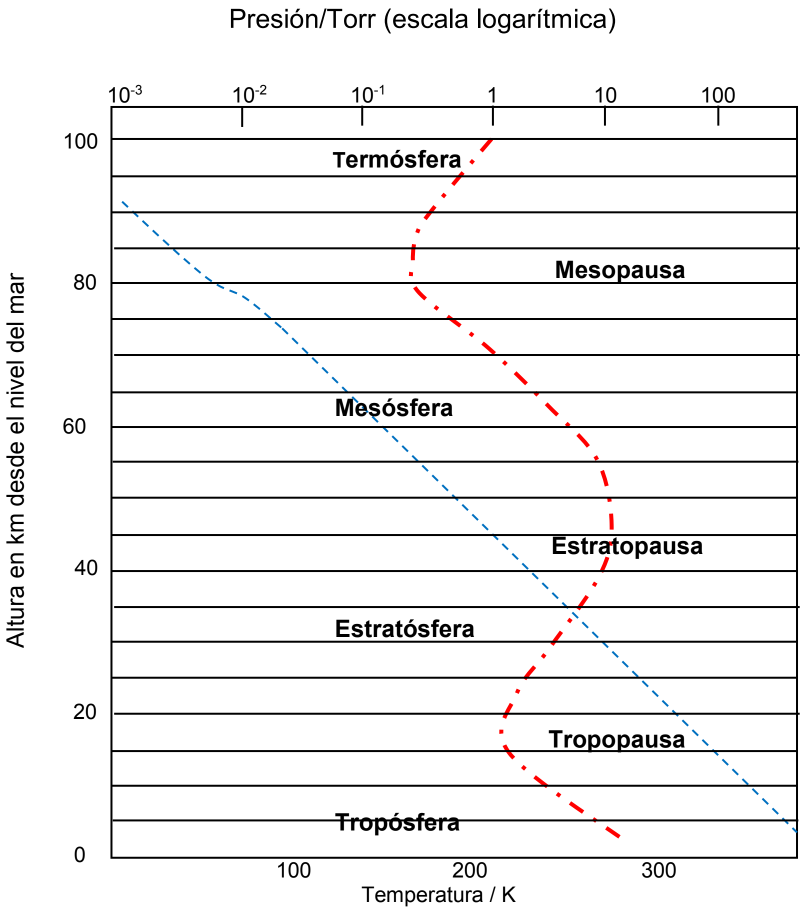


Fig.3.1: Perfiles de temperatura (– · –) y de presión (– – –) como función de la altura de la atmósfera

Tropopausa, que se extiende *entre* aproximadamente 10 y los 15 km. Esta región se ubica en la parte superior de la tropósfera, donde se encuentra la capa de ozono que actúa como filtro de la radiación de longitudes de onda menores a 320 nm

Sin embargo, en función de su composición, una división alternativa es la siguiente:

- ✓ ***homósfera*** que se extiende entre 0-90 km cuya composición es prácticamente constante en los gases normales (principalmente N_2, O_2, CO_2, gases nobles) vapor de agua variable y cantidades pequeñas de ozono, y,

- ✓ ***heterosfera*** que se extiende a alturas mayores a los 90 km y cuya composición está determinada por los procesos fotoquímicos que incluyen la fotodisociación de N_2, O_2, presencia de átomos de O, H, He y otras especies cargadas resultantes de la interacción de los compuestos con la radiación cósmica.

En la heterósfera pueden identificarse algunos subniveles o capas en función de la altura, tal como se muestra a continuación

- ✓ 90-120 km **capa 1**: N_2 como componente principal. Fotodisociación del O_2
- ✓ 120-1100 km **capa 2**: exósfera –partículas no ionizadas
- ✓ 1100-3200 km **capa 3**: rica en helio
- ✓ > 3200 km **capa 4**: rica en átomos de H

La variación de peso molecular promedio con la altura de la atmósfera se muestra en la Fig. 3.2

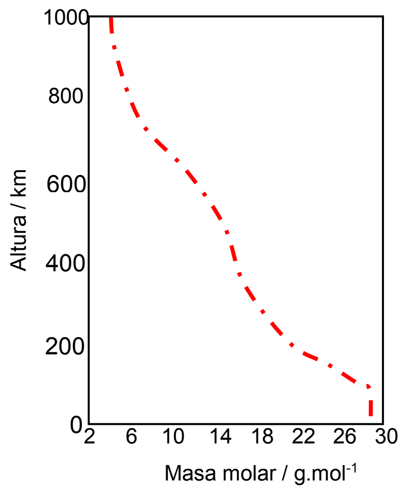


Fig. 3.2: Variación del peso molecular promedio de las distintas regiones de la atmósfera. En la tropósfera (h<10 km), la composición de la atmósfera es relativamente constante. Luego, los distintos procesos fotoquímicos, fotofísicas y químicas generan especies de menor peso atómico/molecular, lo que determina una disminución regular del peso molecular en función de la especies mayoritarias en cada región.

3.2 Partículas cargadas en la atmósfera

La interacción de las moléculas/átomos con las distintas formas de radiación produce fenómenos de disociación y de ionización. Entre este tipo de radiación corresponde a las regiones de longitudes de onda cortas como la correspondiente a las regiones UV (300-200 nm), UV-vacío (< 200 nm), rayos X (menores a 10 Angstrom) incluyendo los rayos cósmicos entre las relevantes. La penetración de los distintos tipos de radiación es función de la longitud de onda, siendo las más penetrantes las de menor longitud de onda y en consecuencia de mayor energía. Por otro lado, su efecto depende de factores tales como la radiación solar incidente y por lo tanto de la alternancia noche-día, de la latitud geográfica, etc.

La fracción de partículas cargadas incluye iones positivos, negativos y electrones libres. En general la fracción de este tipo de partículas en la atmósfera es baja.

Los rayos cósmicos son penetrantes y producen ionización que en general es independiente de la hora del día y de la latitud geográfica. Este tipo de radiación proviene del espacio profundo. y está constituido por distintos tipos de partículas. Sus efectos se observan en las capas internas de la atmósfera.

La radiación UV de alta energía produce cambios en las capas superiores. Dan lugar a una alta concentración de partículas ionizadas a una altura del orden de los 60 km. Se originan en la emisión solar, por lo que presentan una dependencia con la luz del sol y con las variaciones noche-día.

La densidad de electrones libres depende del camino libre medio de las especies en la fase gaseosa. Es relativamente constante entre 60 y 120 km, pero se incrementa hasta un máximo alrededor entre los 220-250 km.

Tropósfera: Enfriamiento (o calentamiento) de una parcela de aire como función de la altura

Tal como se describiera previamente en la tropósfera, la temperatura de una masa de aire ascendente disminuye con la altura. Consideremos una parcela de aire, que es una región con dimensiones de algunos miles de km^2 de extensión. Las diferencias de presión con la altura le imprimen a la atmósfera su propio movimiento. Cuando una parcela de aire asciende por convección experimenta una expansión y, como consecuencia de la baja conductividad térmica del aire y la gran masa del aire, se favorecen condiciones de *cuasi adiabaticidad*. Por lo tanto, el proceso ocurre sin que exista transferencia de energía como calor con las parcelas vecinas. Cuando el aire asciende, éste se enfría como es esperable para una expansión adiabática. La tasa de disminución de la temperatura con la altura se denomina *gradiente vertical de expansión* (*adiabatic lapse rate*, dT/dz), y para una atmósfera estándar dT/dz = -6,5 K/km. A partir de cierta altura, cuando se ingresa en la tropopausa, cesa esta disminución y la temperatura se estabiliza a un valor promedio de -45°C. A alturas mayores cobran importancia las reacciones químicas exotérmicas en la atmósfera que invierten el signo de dT/dz (Fig. 3.1).
La disminución de la temperatura con la altura en la troposfera (0-12 km aproximadamente) depende del contenido de agua en la parcela. El valor de referencia indicado previamente vale para una atmósfera seca. La condensación de vapor de agua es un proceso exotérmico, por lo que la tasa es en valor absoluto menor a 6,5 K/km.
La presión disminuye con la altura y esta variación está relacionada con la ecuación barométrica cuya deducción se apoya en la ecuación del gas ideal. Así, la densidad del gas está dada por la expresión ya estudiada $\delta = \frac{M \cdot p}{RT}$. Admitiendo que la presión es de origen hidrostático, la variación de la presión con la altura z está dada por $p = -\delta \cdot g \cdot dz$. Eliminando la densidad entre estas ecuaciones se obtiene, $\frac{dp}{dz} = -\frac{M \cdot g \cdot p}{RT}$

Si consideramos una masa de aire seco que se expande adiabáticamente en condiciones *cuasi reversibles* a medida que asciende en la parcela, y se admite comportamiento ideal del gas, la disminución de la temperatura se puede estimar aplicando las ecuaciones de Poisson

$T \cdot V^{\frac{R}{C_V}} = C_1$ y $p \cdot V^{\gamma} = C_2$. La combinación de estas expresiones conduce a la siguiente ecuación, $\frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = C_3$. Reordenando, $T = \frac{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{C_3^{\frac{1}{\gamma}}}$. Derivando respecto de la altura z,

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{p^{-\frac{1}{\gamma}}}{C_3^{\frac{1}{\gamma}}} \frac{dp}{dz}$$

Introduciendo la expresión para dp/dz, se llega a la ecuación

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{M \cdot g}{RT} \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{C_3^{\frac{1}{\gamma}}} = -\frac{M \cdot g}{RT} \frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot T = -\frac{M \cdot g}{R} \frac{\gamma-1}{\gamma}$$

Si se admite que la composición del aire no se modifica apreciablemente hasta la tropopausa (Fig. 3.2), entonces el peso molecular promedio del aire es 28,8 y las capacidades caloríficas valen Cv=5/2 R y Cp=7/2 R, entonces γ=7/5. Luego, con R=8,314 $Pa \cdot m^3 \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{0{,}0288 \cdot kg \cdot mol^{-1} \cdot 9{,}81 m \cdot s^{-2}}{8{,}314\ Pa \cdot m^3 K^{-1} \cdot mol^{-1}} \frac{0.4}{1{,}4} = -9{,}7 \times 10^{-3} K \cdot m^{-1} = -9{,}7\, K \cdot km^{-1}$$

Este valor es cercano al medido evaluado para condiciones de una atmósfera seca y estandarizada, pero es una estimación aceptable considerando las aproximaciones realizadas.

3.3 Colisiones moleculares y fenómenos de transporte en la atmósfera

Muchos procesos que tienen lugar en la atmósfera dependen fuertemente de factores tales como las colisiones moleculares, estrechamente relacionados con procesos cinéticos y fenómenos de transferencia o de transporte como la viscosidad, la difusión, etc.

En esta sección se discutirán brevemente estos factores para luego dirigir nuestra atención a fenómenos de sedimentación de aerosoles, cuya física y fisicoquímica son relevantes.

Las condiciones del equilibrio termodinámico requieren que la temperatura, presión, densidad, concentración de moléculas, número de fases, etc. sean constantes en cualquier región del sistema.

Si el sistema en estado de equilibrio se lo perturba por alguna acción externa, y posteriormente se elimina o se interrumpe esta perturbación, se observará que el sistema evoluciona a las mismas o eventualmente a nuevas condiciones de equilibrio.

La perturbación implica la modificación de alguna de las magnitudes que definen el equilibrio termodinámico (digamos H) en cualquiera de las direcciones del espacio, se habrá establecido un gradiente en dicha propiedad, digamos ∂H/∂x, si esta se establece en la dirección x, o ∇H, si H se modifica en todas las direcciones del espacio. El operador ∇, en coordenadas cartesianas toma la forma ∇= î ∂ /∂x + ĵ ∂ /∂x + k ∂ /∂z. En general, la propiedad H es una magnitud escalar, de manera que ∇H será siempre una magnitud vectorial.

- ✓ **Conductividad térmica**

Cuando la temperatura del medio no es uniforme, entre las distintas regiones del sistema se generan mecanismos que llevan asociados transferencia de energía térmica bajo la forma de calor. Este fenómeno requiere de gradientes de temperatura. Si se anulan estos gradientes, el sistema tiende a uniformar su temperatura.

Desde el punto de vista microscópico (molecular), las partículas (moléculas), por la existencia de colisiones moleculares, responden a la diferencia de energía térmica generando un flujo de calor para mantener al sistema en equilibrio. Este proceso se encuadra en la "transferencia de energía térmica". El gradiente a considerar será $\nabla T = \hat{i}\frac{\partial T}{\partial x} + \hat{j}\frac{\partial T}{\partial y} + \hat{k}\frac{\partial T}{\partial z}$.

- ✓ **Viscosidad**

Consideremos un fluido a temperatura constante,

Cuando se fuerza la circulación del sistema a través de cañerías, entre las diferentes regiones del fluido se establece un gradiente en la velocidad, debido a la resistencia interna que existe a este desplazamiento. A este fenómeno se le asociará con la viscosidad del fluido, y el mismo estará relacionado con la resistencia interna a fluir cuando se fuerce la circulación del líquido.

Si cesa la causa que fuerza este desplazamiento, el sistema evoluciona hacia condiciones de equilibrio, haciendo desaparecer las diferencias entre las distintas regiones.

La existencia de zonas del medio desplazándose a distintas velocidades (cero en las paredes y máximo en el centro de la cañería), lleva asociado un gradiente de momento o cantidad de movimiento. Consecuentemente existirá una transferencia de momento neto desde las regiones que se desplacen a mayor velocidad hacia las que lo hagan a menor velocidad.

- ✓ **Difusión**

Si la densidad de moléculas no es uniforme (aunque si lo sea la presión), se observará como respuesta, la transferencia de moléculas desde regiones donde su concentración sea mayor a aquellas donde su concentración sea menor.

Si se deja evolucionar al sistema, la transferencia neta de moléculas se hace cero, esto es, la misma cantidad de moléculas se desplazan en una dirección y la opuesta. Para observar este fenómeno se debe establecer un gradiente de concentración, poniendo de manifiesto el fenómeno de difusión molecular, con la consecuente transferencia de masa.

Ecuaciones fenomenológicas

Considere una propiedad "H" transportada en una dirección (digamos z). Sea J_H el flujo asociado que expresa la cantidad de la propiedad H transportada por unidad de área transversal al gradiente en la unidad de tiempo. Todas las expresiones de los flujos tienen la misma forma matemática, a saber

$$J_H = \frac{Cantidad\ de\ H\ transportada}{área\ transveral \times tiempo} = -\mathrm{k_H} \cdot \Delta\mathrm{H}$$

Para el caso particular de considerar el flujo en la dirección z, $J_H = \text{-k}_\text{H} \cdot \frac{\partial \text{H}}{\partial \text{z}}$. En algunas situaciones, la propiedad H puede ser proporcional a una magnitud física intensiva Y, digamos H(Y)= a.Y. El flujo de H puede ser escrito en términos de Y. Luego,

$$J_H = \text{-a} \cdot \text{k}_\text{H} \cdot \frac{\partial \text{Y}}{\partial \text{z}} = k_Y \cdot \frac{\partial \text{Y}}{\partial \text{z}} \quad con \quad k_Y = \text{a} \cdot \text{k}_\text{H}$$

3.3.1 Concepto de camino libre medio, frecuencia de colisión y número de colisiones moleculares por unidad de volumen y unidad de tiempo en fase gaseosa.

Para el análisis de los procesos de transferencia en fase gaseosa se hace necesario definir una serie de términos que son relevantes en el análisis microscópico de las mismas.

Estas propiedades (camino libre medio, frecuencia de colisión, colisiones por unidad de volumen y de tiempo) son magnitudes que valen para sistemas en equilibrio, pero que pueden ser aplicadas a sistemas que son levemente desplazados de dichas condiciones.

✓ **Camino libre medio y frecuencia de colisión**

Consideremos una molécula que experimenta una colisión con otra (colisión bimolecular). La interacción asociada con el choque es netamente repulsiva provocando que las partículas se desvíen de sus trayectorias originales. Cada partícula inicia un nuevo recorrido hasta que experimente una nueva colisión.

En un intervalo de tiempo t, la distancia total recorrida en n colisiones sucesivas será L. Si λ_k es la distancia recorrida por la partícula en el desplazamiento k-ésimo entre colisiones, entonces L = $\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3+...+\lambda_n$ (Fig. 3.3).

Si v es la velocidad de la partícula, entonces L=v·t. Dividiendo L por el número de colisiones sucesivas que realiza la partícula se obtiene el camino libre medio, y recordando que el promedio que involucra magnitudes independientes es el producto de los promedios individuales, se tendrá

$$\left\langle \frac{L}{n} \right\rangle = \left\langle \text{v}\frac{t}{n} \right\rangle = \langle \text{v} \rangle \left\langle \frac{t}{n} \right\rangle$$

Definiendo el tiempo promedio entre colisiones (τ), se tendrá $\langle \lambda \rangle = \langle \text{v} \rangle \tau \quad con \quad \tau = \langle t/n \rangle$.

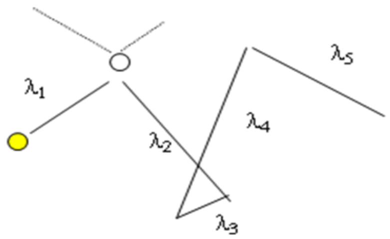


Fig. 3.3: Descripción esquemática de las colisiones sucesivas de una partícula con las presentes en el medio.

La inversa de τ expresa el promedio de colisiones que experimenta una molécula en la unidad de tiempo (z). En esta expresión, <v> indica la velocidad promedio de una molécula de

masa m a la temperatura T, la que se escribe como $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}}$, Luego, $z \cdot \langle \lambda \rangle = \langle v \rangle$. La expresión de <v> se halla a partir del conocimiento de la función de distribución de velocidades f(v) de Maxwell. Esta función se escribe como $f(v) = \frac{4}{\pi^{1/2} \cdot c*^3} v^2 \cdot e^{-\left(\frac{v}{c*}\right)^2}$. Esta función se representa en la Fig. 3.4. En esta ecuación, c* es la velocidad más probable $c* = \sqrt{2kT/m}$. A esta velocidad, f(v) presenta su valor máximo a cada temperatura o a la misma temperatura, para gases de distintas masas moleculares. La relación k/m es equivalente a R/M, siendo R= 8,31J.K^{-1}mol^{-1} y M la masa molar en kg.mol^{-1}.

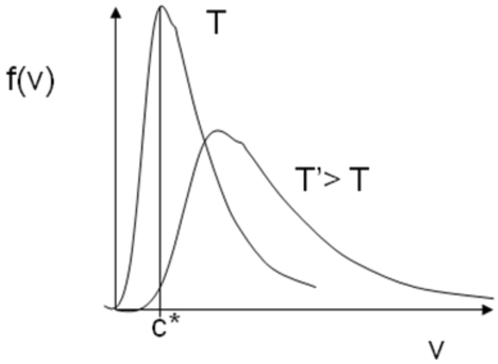


Fig. 3.4: Representación de la función de distribución de Maxwell para las velocidades moleculares a dos temperaturas T y T'>T. El área bajo la curva toma el valor 1 a todas las temperaturas (y masas moleculares). Por lo tanto, a mayor temperatura, c*(T') > c*(T), pero el área total no cambia. La función se ensancha y el máximo se desplaza y disminuye, pues a T' deben encontrarse moléculas con mayores velocidades moleculares.

En términos de la función f(v), la velocidad media se calcula resolviendo la integral

$$\int_0^\infty v \cdot f(v) \cdot dv = \frac{4}{\pi^{1/2} \cdot c*^3} \int_0^\infty v^3 \cdot e^{-\left(\frac{v}{c*}\right)^2} dv = \frac{4 \cdot c*}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty x^3 \cdot e^{-x^2} dx \quad con \quad x = \frac{v}{c*}$$

La solución de esta integral puede consultarse en el texto, Fisicoquímica Básica, Edulp. UNLP, de A.L. Capparelli.

✓ **Número de colisiones por unidad de volumen y de tiempo**

Llamaremos Z al número de choques bimoleculares que experimentan las moléculas por unidad de tiempo y de volumen. Este número debería ser proporcional al producto z.ñ.

- Sin embargo, cuando se cuentan colisiones totales por unidad de volumen, deben tomarse todos los pares de colisiones distintas, por lo que Z = ½ z.ñ.
- El factor 1/2 descuenta las colisiones entre pares idénticos.

Por ejemplo, si la partícula **1** colisiona con las N-1 restantes, se contarán las colisiones **1**-2, **1**-3, **1**-4,......, **1**-(N-1). Si ahora se toma otra partícula del conjunto N-1, por ejemplo la "2", se contará el choque de la 2-**1**, 2-3, 3-4, ..., 2-(N-1). Obsérvese que el choque **1**-2 o 2-**1** no pueden diferenciarse entre sí, y para evitar que esta colisión pueda contabilizarse dos veces, se debe multiplicar por el factor 0.5.

✓ **Choques contra una superficie**

Una magnitud importante es la densidad de moléculas, la cual se obtiene de la ecuación del gas ideal pV=n.RT.

Como n es el número de moles, el mismo se calcula como w/M, siendo w la masa de gas y M el peso molecular del mismo. Si m es la masa de una molécula y N es el número de partículas en los w gramos, entonces w=N.m, mientras que en la masa molar, donde se encuentra el número de Avogadro de partículas N_0, se cumple que $M=m.N_0$. Por lo tanto, $n=N/N_0$. Introduciendo esta expresión en la ecuación del gas ideal,

$$p \cdot V = \frac{w}{M} RT = \frac{N}{N_0} RT \quad Luego, \quad \tilde{n} = \frac{N}{V} = \frac{pN_0}{RT} = \frac{p}{kT}$$

Si se conoce el número de colisiones z que experimenta una molécula con las restantes, y se desea calcular cuantas veces colisionan todas las moléculas que se encuentran contenidas en un elemento de volumen unitario que contiene N moléculas con una densidad molecular ñ,

Consideremos un elemento de superficie dA perpendicular al eje x (Fig. 3.5). Para este fin se trabajará con la función de distribución asociada con las componentes del vector de velocidad, que por el carácter aleatorio de las velocidades moleculares, responderá a la función de distribución normal o de Gauss.

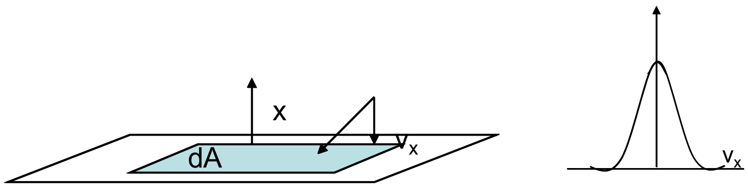


Fig. 3.5: esquema del proceso de colisión y representación de la función de distribución $f(v_x)$

Sobre este elemento de superficie colisionarán todas las moléculas pero nos interesarán aquellas partículas con componentes de velocidad v_x en el intervalo v_x y v_x+dv_x. La función de distribución que caracteriza a este conjunto de partículas, $f(v_x)dv_x$, es la siguiente,

$$f(v_x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}c^*} \exp[-\left(\frac{v_x}{c^*}\right)^2]$$

Considere el grupo de estas moléculas que en el intervalo de tiempo dt alcanzan la superficie dA. El número de ellas que chocan contra esa superficie en ese intervalo de tiempo serán las que estén contenidas en un elemento de volumen v_x.dt.dA. Se designará con la letra ñ a la densidad de moléculas N contenidas en un volumen V, esto es, ñ=N/V.

El número total que, independientemente del valor de esta componente alcanzan la superficie dA en el intervalo dt es:

$$\tilde{n}\left(\int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x \right) \text{dA.dt.} = \frac{1}{4} \tilde{n}. < v >$$

Problema: Calcular el número de colisiones de O_2 por cada cm^2 y cada segundo de una superficie cualquiera a 25°C y 1 atm de presión.

Una estimación de la densidad de moléculas puede obtenerse a partir de la ecuación del gas ideal como se indicara con anterioridad.

$$\tilde{n} = \frac{N}{V} = \frac{pN_0}{RT} = \frac{1.atm}{0.08205\,L.atm.K^{-1}mol^{-1}298\,K} = 2{,}45\times10^{19}\,moléculas.cm^{-3}.$$

La velocidad media

$$\langle \mathrm{v} \rangle = \sqrt{\frac{8\cdot k\cdot T}{\pi\cdot m}} = \sqrt{\frac{8\cdot R\cdot T}{\pi\cdot M}} = \sqrt{\frac{8\cdot 8.31 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot 298K}{3.14159\cdot 32\times10^{-3}\,kg.mol^{-1}}} = 443{,}9\,m\cdot s^{-1} = 443{,}9\times10^{2}\,cm\cdot s^{-1}$$

Luego, el número de colisiones por cm^2 y por segundo será

$$\frac{1}{4}\tilde{n}.< v >= \frac{1}{4}\times 2{,}5\times10^{19}\,moléculas\cdot cm^{-3}\times 443{,}9\times10^{2}\,cm\cdot s^{-1} = 2{,}8\times10^{23}\;moléculas\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$$

✓ **Expresión matemática para la frecuencia de colisión z**

Recordando, z = dN/dt. Las moléculas están en constante movimiento, de manera que debe considerarse la velocidad relativa v_{rel} de cualquier par de ellas y luego promediar sobre todos estos pares. La integral a resolver toma la forma general $\int_0^\infty \mathrm{v}_{rel}\cdot \mathrm{f(v)}\cdot d\mathrm{v} =< \mathrm{v}_{rev} >$

La solución de esta integral conduce a la siguiente expresión para la **velocidad relativa** $\langle \mathrm{v}_{rel} \rangle = \sqrt{\frac{8\cdot k\cdot T}{\pi\cdot \mu}}$ donde μ es la masa reducida. Así para dos partículas de masa m_1 y m_2, se tiene $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Para moléculas idénticas de la misma masa molecular (m), se cumple $\mu = \frac{m}{2}$ y la velocidad relativa toma la forma $\langle \mathrm{v}_{rel} \rangle = \sqrt{2}\sqrt{\frac{8\cdot k\cdot T}{\pi\cdot m}} = \sqrt{2}\cdot\langle \mathrm{v} \rangle$

En una primera aproximación podría analizarse la situación en la que una partícula se mueve con la velocidad media relativa <v_{rel}> tal como se esquematiza en la Fig. 3.6. La molécula de referencia se mueve en una trayectoria que, por simplicidad, se considerará lineal. Sea d el diámetro de esa molécula y $\pi\cdot d^2$ la sección transversal de la misma. La partícula se tratará como una partícula rígida sin interacciones atractivas. Dos partículas ***idénticas*** de radio d/2 se acercarán a una distancia máxima que es la suma de sus radios. Si ahora se traza un círculo de radio d, el área comprendida dentro de ese círculo corresponde a la región a la cual el acercamiento de los centros de masas de las esferas no puede interpenetrarse.

El volumen barrido por segundo por la molécula de referencia será el producto de la densidad de moléculas en el elemento de volumen $dV=\pi d^2<\mathrm{v}_{rel}>.dt$. El número de colisiones se obtiene multiplicando dV por la densidad de moléculas. Por lo tanto este número queda expresado como $dN=\tilde{n}.<\mathrm{v}_{rel}>.dt$. La frecuencia de colisión es simplemente dN/dt, por lo que se obtiene

- frecuencia de colisión $z = \dfrac{dN}{dt} = \sqrt{2} \cdot \tilde{n} \cdot \pi\, d^2 < \mathrm{v} >$
- camino libre medio $< \lambda > = \dfrac{< \mathrm{v} >}{z} = \dfrac{1}{\sqrt{2} \cdot \tilde{n} \cdot \pi\, d^2}$

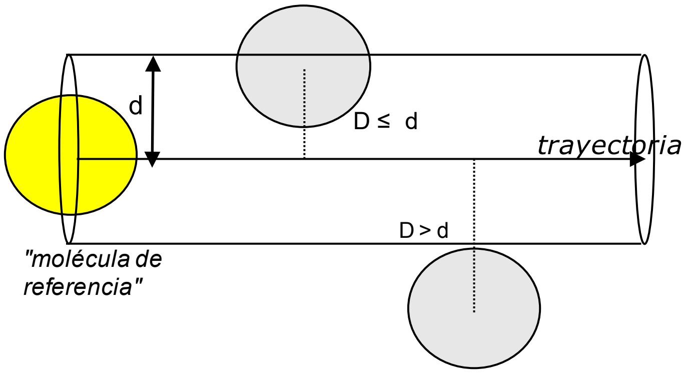


Fig. 3.6: Esquema del volumen barrido en el intervalo de tiempo dt por una molécula que se desplaza con una velocidad igual a velocidad media relativa. Su supone que las demás moléculas están fijas. La trayectoria no será lineal, por lo que este diagrama es una simplificación del proceso real de las colisiones. Las moléculas se consideran esferas idénticas con un

- Número total de colisiones por unidad de volumen y de tiempo Z. Este número es del orden del producto Z·ñ, al que hay que dividir por dos para descontar choques idénticos, ya que un choque molecular entre dos moléculas k y j cuentan como uno solo,

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \pi\, d^2 \cdot < \mathrm{v} > \cdot \tilde{n}^2$$

Problema: Considerando que el diámetro de colisión como esfera dura es d = $3.4\text{x}10^{-8}$ cm=$3{,}4\text{x}10^{-10}$ m= 340 pm y conociendo que a 1 atm de presión y 25°C, la densidad de moléculas ñ = $2.45\text{x}10^{19}$ moléculas/cm^3 = $2.45\text{x}10^{25}$ moléculas/m^3 evaluar la frecuencia de colisión, el camino libre medio y Z. Considere una especie de peso molecular 28,8 g.mol^{-1}.

Para evaluar la velocidad se emplea $\langle \mathrm{v_{rel}} \rangle = \sqrt{2}\sqrt{\dfrac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}} = \sqrt{2} \cdot \langle \mathrm{v} \rangle$.

Como la relación k/m=R/M, entonces

$$\langle \mathrm{v} \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 J\ K^{-1} mol^{-1} \cdot 298}{\pi \cdot 0{,}0288\, kg \cdot mol^{-1}}} = 467{,}9\, m\, s^{-1}$$

La frecuencia de colisión y el tiempo medio (τ) entre colisiones

$$z = \frac{dN}{dt} = \sqrt{2} \cdot 2{,}45 \times 10^{25}\, moléculas\, m^{-3} \times 3{,}14159 \times \left(3.4 \times 10^{-10}\right)^2 m^2 \times 467{,}9\, m\, s^{-1}$$

$$z = \frac{dN}{dt} = 5{,}88 \times 10^{9}\ choques\, s^{-1} \quad \Rightarrow \quad \tau = 1{,}7 \times 10^{-10}\ s$$

El camino libre medio λ se calcula a partir de la expresión λ·z=<v>. Luego

$$\lambda = \frac{\langle \mathrm{v} \rangle}{z} = < \mathrm{v} > \cdot \tau = 467{,}9\, m \cdot s^{-1} \times 1{,}7 \times 10^{-10}\ s = 7{,}95 \times 10^{-8}\, m$$

El número total de colisiones por unidad de volumen y de tiempo Z se calcula por la expresión siguiente: $Z = \dfrac{1}{2} \cdot z \cdot \tilde{n}$. De esta manera

$$Z = \frac{1}{2} \cdot 5{,}88 \times 10^{9}\, choques \cdot s^{-1} \cdot 2{,}45 \times 10^{25}\, moléculas \cdot m^{-3}$$

$$Z = 7{,}2 \times 10^{34}\, choques\, bimoleculares \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$$

Consideremos dos tipos de moléculas A y B, con densidades moleculares $ñ_A$ y $ñ_B$ respectivamente. Estas partículas chocan entre sí, de manera que se podrán analizar tres situaciones:

- ✓ moléculas de A colisionando con moléculas de A,
- ✓ moléculas de B chocando con moléculas de B
- ✓ moléculas A colisionado con moléculas de B (que son idénticas a las de B chocando con las de A). Analizaremos este tipo de colisiones, ya que previamente se presentó los casos de moléculas idénticas.

- *Frecuencia de colisión de una molécula de A con todas las de B* y de moléculas de B contra las de A,

$$z_{B\to A} = \frac{dN_{B\to A}}{dt} = \tilde{n}_A \cdot \pi\, d_{AB}^2 < \mathrm{v_{rel}} > \quad con \quad d_{AB} = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$$

$$z_{A\to B} = \frac{dN_{A\to B}}{dt} = \tilde{n}_B \cdot \pi\, d_{AB}^2 < \mathrm{v_{rel}} > \quad con \quad d_{AB} = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$$

- *Número total de colisiones de las moléculas de tipo A con todas las de tipo B. En este cálculo, no es necesario dividir por 2.*

$$Z_{B\to A} = Z_{A\to B} = \tilde{n}_A \cdot \tilde{n}_B \cdot \pi\, d_{AB}^2 < \mathrm{v_{rel}} >$$

- *Caminos libres de A en la mezcla y de B* en la mezcla.

En este cálculo hay que considerar la frecuencia de colisión de A con las de A y sumarle las de A con las de B. El camino libre medio de A en esa mezcla queda definido de manera similar a la descrita previamente, pero $z_{total}=z_{AA}+z_{AB}$. De esa manera

$$\lambda_A = \frac{\langle \mathrm{v_A} \rangle}{z_{AA} + z_{AB}} = \frac{\langle \mathrm{v_A} \rangle}{\sqrt{2} \cdot \tilde{n}_A \cdot \pi\, d_{AA}{}^2 + \sqrt{2} \cdot \tilde{n}_B \cdot \pi\, d_{AB}{}^2} = \frac{\langle \mathrm{v_A} \rangle}{\sqrt{2} \cdot \tilde{n}_A \cdot \pi\, d_{AA}{}^2 \left[1 + \sqrt{2} \cdot \frac{\tilde{n}_B}{\tilde{n}_A} \cdot \left(\frac{d_{AB}}{d_{AA}}\right)^2\right]}$$

Introduciendo el camino libre medio de A en presencia de moléculas de A con una densidad molecular idéntica a la de la mezcla $ñ_A = x_A \cdot ñ$ (donde ñ es la densidad total de moléculas, siendo a 298 K y 1 atm igual $2{,}45 \times 10^{25}$ moléculas.m^{-3}), y las fracciones molares de A y de B, la ecuación toma la forma

$$\lambda_A = \frac{\langle \lambda_{\mathrm{AA}} \rangle}{\left[1 + \sqrt{2} \cdot \frac{x_B}{x_A} \cdot \left(1 + \frac{d_{AB}}{d_{AA}}\right)^2\right]} \quad \text{y para B} \quad \lambda_B = \frac{\langle \lambda_{\mathrm{BB}} \rangle}{\left[1 + \sqrt{2} \cdot \frac{x_A}{x_B} \cdot \left(1 + \frac{d_{AB}}{d_{BB}}\right)^2\right]}$$

Problema: El diámetro de colisión como esfera dura del N_2 y del O_2 valen d_{N_2}= 3.74x10^{-8} m=340 pm y d_{O_2}= 361 pm respectivamente. Conociendo que a 1 atm de presión y 25°C, en una muestra de aire sintético sus fracciones molares valen 0,8 y 0,2 respectivamente, evaluar el camino libre medio de las moléculas de O_2 y el de las moléculas de N_2, la frecuencia de colisión entre moléculas distintas, y Z. Considere que las masas molares de N_2 y de O_2 valen 28 y 32 g.mol^{-1} respectivamente. La densidad total de moléculas a 1 atm y 298 K vale 2,45×10^{25} moléculas.m^{-3}.

Para evaluar la velocidad se emplea $\langle \mathrm{v_{rel}} \rangle = \sqrt{\dfrac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu}}$.

La masa reducida se calcula como $\mu = \dfrac{m_{O_2} \cdot m_{N_2}}{m_{O_2} + m_{N_2}}$.

El cálculo se puede hacer en forma equivalente sobre la base de las masas molares:

$$\frac{1}{N_0}\frac{M_{O_2} \cdot M_{N_2}}{M_{O_2} + M_{N_2}} = \frac{1}{6{,}023\times10^{23}}\frac{32\times28}{60} = 2{,}48\times10^{-23}\,g = 2{,}48\times10^{-26}\,kg$$

La velocidad relativa toma el valor $\langle \mathrm{v_{rel}} \rangle = \sqrt{\dfrac{8 \cdot 1{,}38\times10^{-23} \cdot 298}{\pi \cdot 2{,}48\times10^{-26}}}\; m \cdot s^{-1} = 649{,}8\; m \cdot s^{-1}$.

El diámetro de colisión del par N_2-O_2 vale

$$\mathrm{d}_{O_2N_2} = \frac{1}{2}(3{,}61 + 3{,}74)\times10^{-10}\,m = 3{,}68\times10^{-10}\,m$$

Los caminos libres de O_2 y de N_2 para las fracciones molares de la mezcla valen respectivamente

$$< \lambda_{O_2O_2} >= \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 4.9\times10^{24} \cdot \pi (3{,}61\times10^{-10})^2} = 3{,}52\times10^{-7}\,m$$

$$< \lambda_{N_2N_2} >= \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 1{,}96\times10^{25} \cdot \pi (3{,}74\times10^{-10})^2} = 8{,}20\times10^{-8}\,m$$

El camino libre medio de las moléculas de O_2 y las de N_2 se calculan empleando la relaciones

$$\lambda_{O_2} = \frac{\langle \lambda_{\mathrm{O_2O_2}} \rangle}{\left[1 + \sqrt{2} \cdot \dfrac{x_{N_2}}{x_{O_2}} \cdot \left(1 + \dfrac{d_{\mathrm{O_2N_2}}}{d_{\mathrm{O_2O_2}}}\right)^2\right]} = \frac{\langle \lambda_{\mathrm{O_2O_2}} \rangle}{\left[1 + \sqrt{2} \cdot \dfrac{0{,}8}{0{,}2} \cdot \left(1 + \dfrac{3{,}68}{3{,}61}\right)^2\right]} = \frac{3{,}52\times10^{-7}}{3{,}31} = 1{,}063\times10^{-7}$$

$$\lambda_{N_2} = \frac{\langle \lambda_{\mathrm{N_2N_2}} \rangle}{\left[1 + \sqrt{2} \cdot \dfrac{x_{O_2}}{x_{N_2}} \cdot \left(1 + \dfrac{d_{\mathrm{O_2N_2}}}{d_{\mathrm{N_2N_2}}}\right)^2\right]} = \frac{\langle \lambda_{\mathrm{N_2N_2}} \rangle}{\left[1 + \sqrt{2} \cdot \dfrac{0{,}2}{0{,}8} \cdot \left(1 + \dfrac{3{,}68}{3{,}74}\right)^2\right]} = \frac{8.20\times10^{-8}}{2{,}39} = 3{,}43\times10^{-8}$$

El número total de choques bimoleculares Z entre las moléculas de O_2 y N_2 se calcula a partir de la ecuación

$$Z = x_{O_2} \cdot x_{N_2} \cdot \tilde{n}^2 \cdot \pi\, d_{O_2N_2}^2 < \mathrm{v_{rel}} >= 0{,}2\times0{,}8\times(2{,}45\times10^{25})^2\times\pi\times(3{,}68\times10^{-10})^2 = 4{,}08\times10^{31}\,\frac{choques}{m^3.s}$$

✓ **Cálculo del número de colisiones con restricciones energéticas.**

En muchos fenómenos que dependen del número de colisiones, (cinética química, por ejemplo), no todos los choques son efectivos. Estos fenómenos se dicen que son activados. En general, la dependencia con la temperatura se puede describir de manera adecuada trabajando en el marco de la teoría cinética de los gases, admitiendo que, la fracción de moléculas que pueden participar en el proceso estudiado deben superar una energía $\varepsilon > \varepsilon_0$, satisfacen la ecuación de Boltzmann, $\exp(-\varepsilon_0/kT)$.

Así, el número de colisiones bimoleculares efectivas que pueden describir estos fenómenos, que se denominan activados, está dada por $Z(\varepsilon > \varepsilon_0) = \tilde{n}_A \cdot \tilde{n}_B \cdot \pi\, d_{AB}^2 \cdot < \mathrm{v}_{\mathrm{rel}} > \cdot \exp(-\frac{\varepsilon_0}{kT})$.

Esta expresión es similar a la de la velocidad de una reacción elemental, A+B →Productos. En este tipo de reacciones, cada vez que un par de partículas colisionan con la energía necesaria para convertirse en productos, la velocidad del proceso se escribe, $\mathrm{v} = -\frac{dc_A}{dt} = k_2 \cdot c_A \cdot c_B$, donde k_2 es la constante de velocidad bimolecular.

En un proceso, la densidad de moléculas de reactivos debe disminuir, de manera que $Z(\varepsilon > \varepsilon_0)$, cambiado de signo, es proporcional a la velocidad de la reacción bimolecular elemental. Hay que considerar la diferencia entre las unidades de concentración. Si la concentración c se expresa en unidades de $mol.L^{-1}$, y ñ tiene unidades de $moléculas.m^{-3}$, entonces la relación $N_0 \cdot c/1000 = \tilde{n}$ permite pasar de un sistema de unidades al otro. El factor 1000 tiene en cuenta que 1 L=1000 cm^3. Luego, $v=-dc/dt=-10^3 \cdot N_0^{-1} \cdot d\tilde{n}/dt$. La velocidad de reacción en términos de la teoría de colisiones es $\mathrm{v} = \frac{N_0}{10^3} \cdot \pi\, d_{AB}^2 \cdot < \mathrm{v}_{\mathrm{rel}} > \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot c_A \cdot c_B$.

Luego, $\mathrm{k}_2 = \frac{N_0}{10^3} \cdot \pi\, d_{AB}^2 \cdot < \mathrm{v}_{\mathrm{rel}} > \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$. Esta expresión teórica muestra de que factores depende dicha constante, siendo similar a la ecuación clásica de Arrhenius, $k_2=A.\exp(-\varepsilon_0/kT)$. Esta expresión sugiere una interpretación adecuada de la constante de velocidad de una reacción bimolecular. Sin embargo, el valor predicho es mucho mayor que el experimental. Si bien las moléculas pueden tener la energía necesaria, existe un factor de orientación o estérico que puede afectar al proceso elemental estudiado. En general, tomando como base este tratamiento, el factor estérico se introduce en este modelo sin justificación teórica en la ecuación teórica para k_2.

✓ **Variación de z, <v> y <λ> en la atmósfera**

Estas magnitudes varían con la altura de la atmósfera (Fig. 3.7). La dependencia de la viscosidad y la conductibilidad térmica siguen el mismo patrón con la temperatura esquematizado en la Fig. 3.1. Este comportamiento se representa en la Fig. 3.7

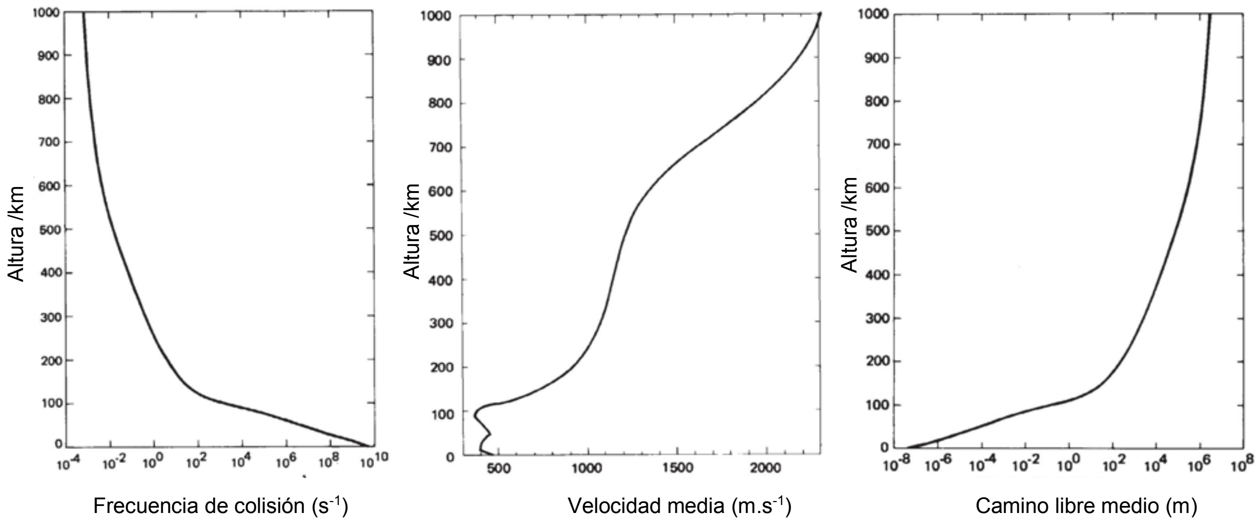


Fig. 3.7: Comportamiento de la frecuencia de colisión, la velocidad media y el camino libre medio con la altura (Fuente: David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Versión 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton).

La frecuencia de colisión disminuye de manera proporcional a la densidad de la masa gaseosa. A nivel del mar, la frecuencia de colisión es del orden de 10^9-10^{10} s^{-1} a nivel del mar hasta valores del orden de 10^{-3} s^{-1} a 1000 km de altura y el camino libre medio desde 10^{-8}-10^{-7} m a nivel del mar hasta 10^6-10^7 m a 1000 km de altura.

3.4 Viscosidad en gases

Considere dos placas de área A, que contiene un fluido en equilibrio. Estas placas están separadas por una distancia z que se esquematiza en la Fig. 3.8. En un instante de tiempo inicial (t=0), manteniendo fija la placa superior, se aplica una fuerza F a la placa inferior de manera tal que se le imprima una velocidad v en la dirección y. A medida que el tiempo transcurre se observará una variación en el perfil de las velocidades del desplazamiento del fluido contenido entre las plazas en la dirección de movimiento de la placa inferior. En este proceso, se pueden dar condiciones en las que el perfil cambie de v en la placa inferior a 0 en la placa superior. Se alcanza un estado estacionario, donde el gradiente de velocidad dv/dz es constante.

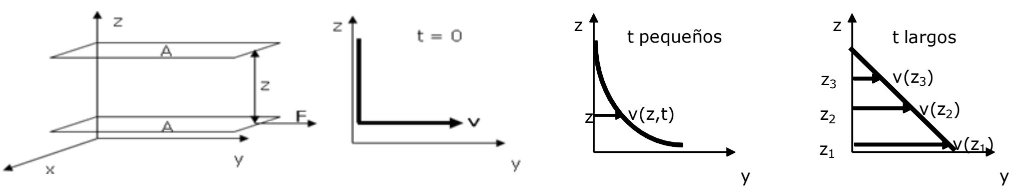


Fig.3.8: generación de un perfil de velocidades en el seno de un fluido con gradiente constante entre dos placas paralelas al desplazar la inferior respecto de la superior que se considera fija.

Newton propuso que la fuerza que debe aplicarse para generar este gradiente de velocidad depende del área de la placa. A igual gradiente y área, el valor de la fuerza depende de la naturaleza del fluido o del material entre las placas. La ecuación que describe este proceso se

conoce como ley de Newton de la viscosidad y se expresa como F = η.(A. dv/dz). El factor de proporcionales η se conoce como *coeficiente de viscosidad*.

El coeficiente de viscosidad se puede definir como la fuerza F que se debe aplicar a la unidad de un elemento de área tangente a la fuerza para generar un gradiciente de velocidad de 1 m.s^{-1} por cada metro dentro del fluido.

Las unidades del coeficiente de viscosidad se pueden expresar tanto el el sistema internacional (N.m^{-2}.s=Pa.s) o en el sistema cgs, en cuyo caso, la unidad se denomina poise. Así, 1 Poise: 1 dina.cm^{-2}.s =1 g.cm^{-1}s^{-1}. La relación entre ambas unidades es directo, ya que un 1g=10^{-3} kg y por su parte, 1 cm=10^{-2} m. Luego, 1 Pa.s = 10 poise.

Si "$\dot{\gamma}$" es el desplazamiento del fluido y ℓ es el espaciamiento entre la placa fija y la móvil que se esquematiza en la Fig. 3.8, entonces al cociente y/ℓ es la medida de la deformación elástica del fluido que esta crece con la distancia "$\dot{\gamma}$". Se define como ***velocidad de corte*** a la expresión $\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} / \ell$.

La Fig. 3.9 muestra el comportamiento laminar (3.9a) y el del coeficiente de viscosidad como función de la velocidad de corte (3.9b), En la Fig. 3.9a se muestra el caso de un fluido desplazándose en un tubo, y las líneas paralelas esquematizan el perfil de la velocidad de las capas internas del fluido desde cero (en las paredes) hasta el valor máximo en el centro. La envolvente describe el perfil de velocidades en las condiciones de flujo laminar o newtoniano.

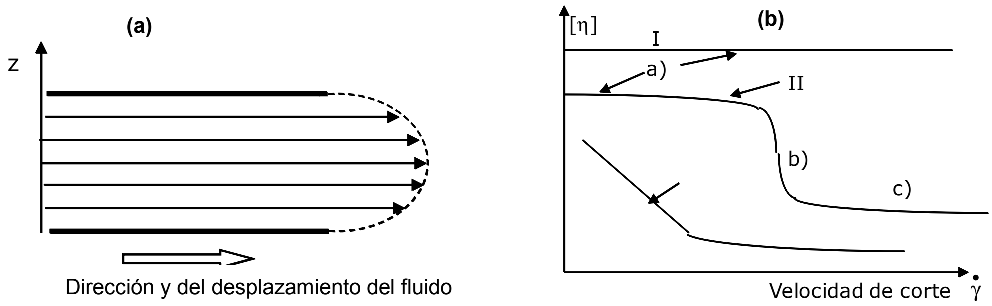


Fig. 3.9: **(a)** Esquema de un un fluido en un régimen newtoniano, donde el coeficiente de fugacidad no depende de la velocidad de corte **(b)** Efecto de la velocidad de corte sobre el coeficiente de viscosidad para distintos tipos de sistemas. La condición de fluido newtoniano "ideal" está representada por el caso I, donde el coeficiente de viscosidad es independiente de la velocidad de corte. En el caso II, en el tramo (a) el fluido presenta un comportamiento cercano al régimen newtoniano, no así en el tramo (b). En el caso III, no se observa más que una región donde el comportamiento es newtoniano. Este tipo de comportamiento puede presentarse en soluciones de macromoléculas y puede interpretarse considerando que la dinámica del flujo provoca que un polímero (que es en general una molécula suficientemente flexible) se alargue y oriente en la dirección de aquél, como se discutirá más adelante.

El coeficiente de viscosidad depende de la naturaleza de los gases, tal como se aprecia en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Valores de coeficientes de viscosidad de gases de interés ambiental

gas	N_2	O_2	CO_2	H_2O	CH_4	n-C_4H_{10}	Hg
t/°C	20	20	20	100	20	23	380
$10^2\eta$/cpoise	1,75	2,03	1,46	1,27	1,09	0.76	6.54

Número de Reynolds,

Este es un parámetro adimensional de mucha importancia en procesos industriales, tecnológicos y también ambientales. El mismo está definido por la expresión

$R_e = 2.r.v/\upsilon_C$ con $\upsilon_C = \eta/d$ = viscosidad cinemática

Su valor depende de varios factores y puede oscilar entre 1 y mayores que 10^4.

Para valores de R < 2100 el fluido cumple las condiciones de fluido newtoniano y flujo laminar como se esquematiza en la Fig. 3.9.

Interpretación de la viscosidad en términos de la teoría cinética de los gases

Se considerará que el régimen es laminar, y en consecuencia es posible imaginar planos paralelos separados a una cierta distancia h, entre los cuales uno se toma como "plano de referencia" respecto del cual se evaluará el flujo neto de cantidad de movimiento a través de este plano.

Supongamos que la velocidad de flujo de este plano es u_0 en la dirección y que existe en dirección perpendicular a él un gradiente de velocidad dv_x/dx, de manera que la velocidad de flujo del fluido aumente en la dirección de x, de manera que a la altura ±h, la velocidad de flujo de un plano sea $v_x + h.dv_x/dx$ o $v_x - h.dv_x/dx$, tal como se esquematiza en la Fig. 3.10:

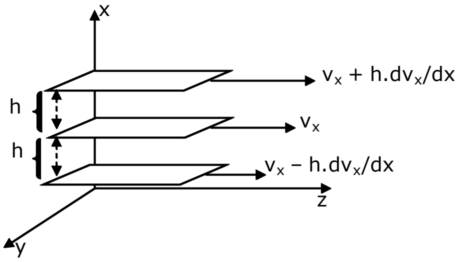


Fig. 3.10: Construcción de planos paralelos equiespaciados entre los cuales existe un gradiente de velocidad dv_x/dz. El plano central es el de referencia que se desplaza con una velocidad v_x.

El siguiente problema es analizar cuál debe ser la distancia de separación entre estos planos. Admitiremos que la distancia promedio de separación entre los planos es un camino libre medio, es decir, h=<λ>. Esta hipótesis tiene como base considerar que el entorno de ±λ es posible aplicar las herramientas de la teoría cinética de los gases en equilibrio. Esta aproximación se denomina *hipótesis del equilibrio local*, de manera que la función de distribución de velocidades que se emplee corresponda a la de las condiciones de equilibrio.

Los flujos de cantidad de movimiento desde los planos superiores J↓ e inferiores J↑ a través del plano de referencia se obtienen multiplicando por la masa de una molécula las expresiones de las velocidades de cada plano y por la cantidad de colisiones por unidad de área y de tiempo, ñ<v>/4. Así,

$$J_\downarrow = \frac{1}{4}\tilde{n}\cdot < \mathrm{v} > \left[m\cdot \mathrm{v_x} + h\cdot m\cdot\frac{d\,\mathrm{v_x}}{\mathrm{dx}}\right] \quad \text{y} \quad J_\uparrow = \frac{1}{4}\tilde{n}\cdot < \mathrm{v} > \left[m\cdot \mathrm{v_x} - h\cdot m\cdot\frac{d\,\mathrm{v_x}}{\mathrm{dx}}\right]$$

El flujo neto queda expresada por la diferencia J= J↑- J↓.

Luego, recordando que el flujo y el gradiente son magnitudes vectoriales opuestas, $J = -\frac{1}{4}\tilde{n}\cdot < \mathrm{v} > \left[2\cdot h\cdot m\cdot\frac{d\,\mathrm{v_x}}{\mathrm{dx}}\right] = -\frac{1}{2}\tilde{n}\cdot m\cdot < \mathrm{v} > \cdot h\cdot\frac{d\,\mathrm{v_x}}{\mathrm{dx}}$. Introduciendo h=<λ>,

$$J = -\frac{1}{2}.\tilde{n} < \lambda >< v > \frac{dv_x}{dx} = -\eta.\frac{dv_x}{dx}$$

Por lo tanto, el coeficiente de viscosidad toma la forma

$$\eta = \frac{1}{2}.\tilde{n} < \lambda >< v > = \frac{1}{2}\frac{m. < v >}{\sqrt{2}.\pi \cdot d^2} = \eta_0.\sqrt{T}.$$

Este modelo predice que la viscosidad de un gas es independiente de la presión y que depende de $T^{1/2}$. En la Fig. 3.11 se representa η vs. T y la relación $\eta/T^{1/2}$ para validar la predicción de este modelo. Experimentalmente se observa que la viscosidad no depende de la presión en un intervalo de presiones entre 10^{-4} atm hasta aproximadamente 30 atm, para luego aumentar con esta. Sin embargo, la dependencia con la temperatura experimental a bajas temperaturas no satisface la predicción.

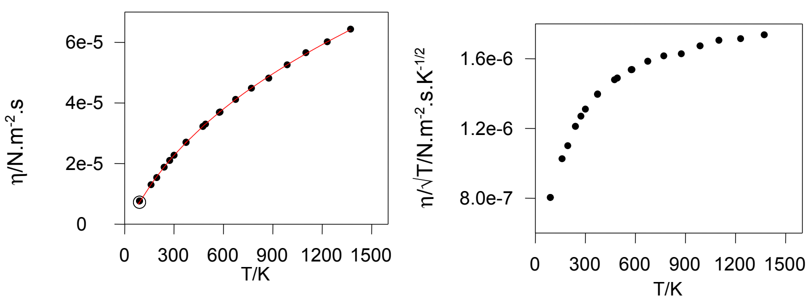


Fig. 3.11: Comportamiento de la viscosidad con la temperatura.

En efecto, a bajas temperaturas $\eta \propto T^{3/2}$ mientras que al aumentar la temperatura $\eta \propto T^{1/2}$ como predice el modelo.

Ecuación de Sutherland

William Sutherland introdujo el efecto de las fuerzas de atracción para dar cuenta de las discrepancias basadas en el análisis de J. C. Maxwell que daba una dependencia de la viscosidad proporcional a la temperatura. Por su parte, en estudios encarados por L. Meyer y colaboradores (1867) estimaron la sección transversal de las moléculas y observaron que esta propiedad disminuye con el aumento de la temperatura.

A pesar de que las observaciones eran correctas y no se adecuaba a los tratamientos contemporáneos, la falla del tratamiento en vapores determinó que el mismo fuera dejado de lado. Fue W. Sutherland el que realizó las primeras correcciones sustentadas en un modelo de esferas duras atractivas. Según este modelo, la sección transversal de una molécula debería expresarse como una función de la temperatura del tipo $\pi d^2 = \pi d_0^2.(1 + S/T)$, donde, S es conocida como la constante de Sutherland, que depende de la naturaleza del gas. Este parámetro tiene en cuenta las fuerzas de atracción intermoleculares, siendo proporcional al potencial de atracción a la distancia d.

$$\eta = \frac{1}{2}.\tilde{n} < \lambda >< \mathrm{v} >= \frac{1}{2}\frac{m.< c >}{\sqrt{2}.\pi \cdot d_0^2.(1+\dfrac{S}{T})} = a.\frac{T^{\frac{3}{2}}}{T+S}$$

En la Fig. 3.12 muestra que el modelo es aceptable y se adecua a temperaturas superiores a la temperatura crítica.

En la Tabla 3.2 se listan valores de la constante de Sutherland para gases presentes en la atmosfera y su correlación con otras magnitudes como la constante a de van der Waals y la temperatura de Boyle.

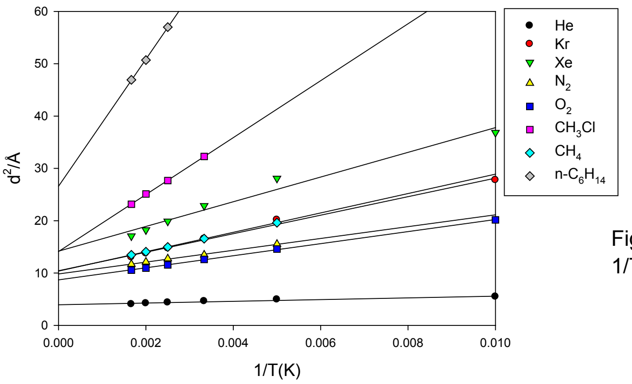


Fig. 3.12 Modelo de Sutherland: Dependencia de d^2 con 1/T. El diámetro se expresa en unidades Å=100 pm

Tabla 3.2: Constantes de Sutherland y su comparación con algunos parámetros de interés (T_B= temperatura de Boyle y a= constante del gas de Van der Waals)

Gas	Ar	Xe	H_2	N_2	O_2	CO_2
S/K	170	352	72.7	110	127	239,7
T_B/K	411,5	768,0	110,0	327,2	405,9	714,8
$a/L^2 atm \cdot mol^{-2}$	1,345	4,19	0,244	1,39	1,36	3,59

El análisis del comportamiento experimental muestra que $T^{3/2}/\eta$ es una función lineal de la temperatura en un amplio intervalo de temperaturas, tal como se esquematiza en la Fig. 5.13. Para esta sustancia Ar, se verifica que $T^{3/2}/\eta$ = 7,05.10^7 + 5,26x10^5.T con r^2=0.9998.

Obsérvese que esta dependencia lineal es válida en un amplio intervalo de temperaturas (≈ 90 y 1500 K).

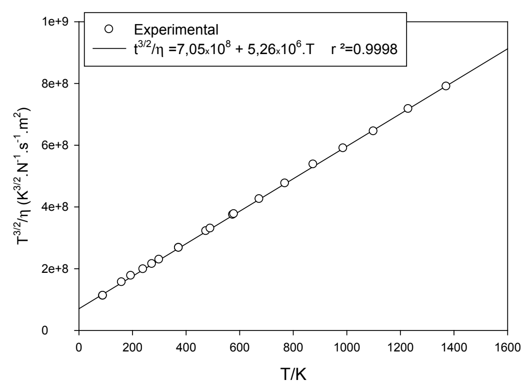


Fig. 3.13: Dependencia de la viscosidad con la temperatura. Aplicación del modelo de Sutherland

3.5 Conductividad térmica

La propiedad que se transfiere es la energía térmica, la cual es proporcional a $(C_{v,m}/N_0).T = c_v.T$. En estas expresiones, $C_{v,m}$ es la capacidad calorífica molar y c_v la correspondiente a una molécula.

Se considerará una situación similar a la discutida para la viscosidad. Se trabajará con un plano de referencia y dos planos paralelos separados a un camino libre promedio, cuyas energías térmicas son, $c_V T - <\lambda> \cdot c_V \cdot \frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{dx}}$ para el plano inferior y $c_V T + <\lambda> \cdot c_V \cdot \frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{dx}}$ para el plano superior, lo que lleva implícito que la temperatura crece desde los planos inferiores a los superiores. El gradiente dT/dx se supondrá constante (Fig. 3.14).

El número de moléculas que impacta en la unidad de área y de tiempo es 1/4 ñ <v>. Por lo tanto el flujo de calor a través de un elemento de área cada segundo estará dado por el balance entre las moléculas que alcanzar dicho plano desde los planos superiores y desde los planos inferiores al de referencia.

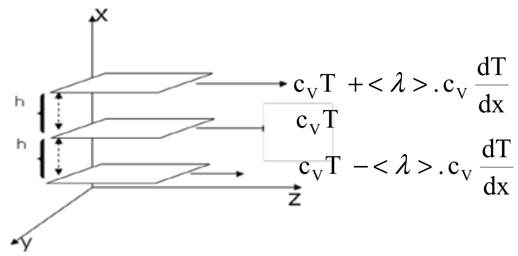


Fig. 3.14: Representación esquemática de los planos separados a una distancia h=<λ>, entre los cuales existe un gradiente de temperatura dT/dx.

El flujo de energía térmica desde los planos superiores estará dado por

$$J_{\downarrow} = \frac{1}{4}\tilde{n} \cdot <\mathrm{v}> \left[c_V T + <\lambda> \cdot c_V \cdot \frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{dx}} \right]$$

Por su parte, el flujo de energía térmica desde los planos inferiores se escribe

$$J_{\uparrow} = \frac{1}{4}\tilde{n} \cdot <\mathrm{v}> \left[c_V T - <\lambda> \cdot c_V \cdot \frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{dx}} \right]$$

Flujo neto J= J↑- J↓ . De esta manera, $J = -\frac{1}{2}.\tilde{n}.c_V.<\lambda><v>\frac{dT}{dx} = -\kappa_T.\frac{dT}{dx}$. Esta expresión coincide con la ley de Fourier. Luego, se cumple $\kappa_T = \frac{1}{2}.\tilde{n}.c_V <\lambda><v>$.

Comparando con el coeficiente de viscosidad, $\kappa_T = \frac{c_V.\eta}{m} = \frac{C_{Vm}.\eta}{M}$.Por lo tanto $\frac{\kappa_T.M}{C_{Vm}.\eta} = 1$.

Esta relación permite analizar la capacidad predictiva del modelo propuesto. En general, el comportamiento del coeficiente de conductividad térmico es proporcional al del coeficiente de viscosidad.

Sin embargo, una molécula puede poseer grados de libertad internos además del de traslación, los cuales pueden ponerse en evidencia en la transferencia de calor bajo un gradiente de temperatura.

En la Tabla 3.3 se presentan valores experimentales y se calcula el parámetro adimensional y el apartamiento observado en función de la naturaleza y complejidad de las moléculas.

El comportamiento que se observa en la Tabla 3.3 requiere, además de los grados de libertad internos, la introducción del potencial de interacción intermolecular en la descripción de la conductividad térmica.

Este problema fue atacado originalmente por C. Maxwell aunque se debe a la significativa contribución de Sidney Chapman(Inglaterra,1880-1970) e independientemente por David Enskog (Suecla, 1884-1947) la formulación más empleada en fenómenos de transporte.

Tabla 3.3: Comparación de coeficientes de conductividad térmica y de viscosidad a 0°C y 1 atm para gases simples y de interés en la química de la atmósfera.

Sustancia	κ_T/J.m^{-1}.s^{-1}K^{-1}	M/ kg.mol^{-1}	$10^6\eta$/N.s.m^{-2}	C_V/J.mol^{-1}.K^{-1}	κ_T M /η C_V
GASES MONOATÓMICOS					
He	0,141	4,003	18,06	12,5	2,43
Ne	0,0464	20,18	29,7	12,7	2,48
Ar	0,163	39,95	21,3	12,5	2,45
GASES DIATÓMICOS					
H_2	0,168	2,016	8,41	20,1	2,00
N_2	0,241	28,02	16,6	20,9	1,95
O_2	0,245	32,00	19,2	21,0	1,94
Aire	0,241	29,00	17,2	20,9	1,94
GASES POLIATÓMICOS GENERALES					
CO_2	0,145	44,01	13,7	28,8	1,62
NH_3	0,218	17,03	9,2	27,6	1,46
CH_4	0,305	16,03	10,3	27,4	1,73

La formulación general puede hallarse en la literatura especializada. El tratamiento de Chapman-Enskog presenta algunas complejidades, pero sus resultados son similares a los hallados previamente (***(a)*** Sydney Chapman; Thomas George Cowling; D. Burnett, *The mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction, and diffusion in gases*, Cambridge

University Press, 1970, **(b)** Robert C Reid,John M. Prausnitz, Bruce E. Poling, *The properties of gases and liquids*, Mac Graw Hill, 4[ta] Ed., 1987, **(c)** R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot.—Transport Phenomena, 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc. 2002)..

En el tratamiento se introduce un potencial del tipo de Lennard-Jones,$\phi(r) = -A/r^6 + B/r^{12}$, que se emplea para describir la dinámica de las colisiones moleculares. Este potencial se presenta nuevamente en la Fig. 3.15, señalando los parámetros significativos para su empleo en los fenómenos asociados con la viscosidad y la conductividad térmica.

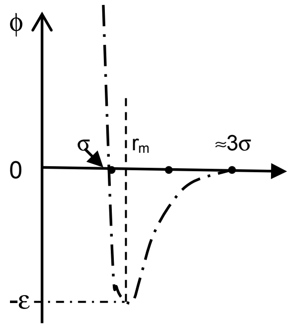


Fig. 3.15: Potencial de Lennard-Jones. La contribución atractiva en general se anula a distancias del orden de los 3σ a 4σ, distancia a la cual el potencial de atracción es menor al 1% del valor de ε.

Estos parámetros son la distancia σ a la cual el potencial se anula y la profundidad del pozo de energía potencial (ε), donde este potencial toma el mínimo valora la distancia r_m. Así, $\phi(\sigma) = 0 \; y \; \phi(r_m) = -\varepsilon$. Esto permite escribir el potencial de interacción en términos de estos parámetros. El resultado que se obtiene es $\phi(r) = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right]$. Para $r < r_m$ se vuelven importante las repulsiones y para $r > r_m$ las atracciones. El parámetro σ se le identifica con el diámetro de colisión de la molécula.

La viscosidad de gases, con la introducción de este tipo de potencial, puede expresarse como se muestra en la Ec. 3.1

$$\eta = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi \cdot m \cdot k \cdot T}}{\pi\sigma^2 \cdot \Omega_\eta(\frac{kT}{\varepsilon})} \qquad \text{Ec. 3.1}$$

El factor adimensional $\Omega_\eta(\frac{kT}{\varepsilon})$ se denomina integral de colisión, y la misma depende de la profundidad del pozo descrito en la Fig. 3.15 y de la temperatura. Sus valores están reportados en la literatura. Para moléculas esféricas duras admite solución exacta donde $\Omega_\eta = 1$. Por lo tanto $\eta = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi \cdot m \cdot k \cdot T}}{\pi\sigma^2}$. Una expresión similar a la Ec. 3.1 vale para la conductividad térmica κ_T, tal como se indica en la Ec. 3.2,

$$\kappa_T = \frac{25}{32} \frac{\sqrt{\pi \cdot m \cdot k \cdot T}}{\pi\sigma^2} \quad con \quad \Omega_\kappa = 1 \qquad \text{Ec. 3.2}$$

Combinando la Ec. 3.1 y Ec. 3.2, se obtiene la Ec. 3.3

$$\frac{\kappa_T.M}{C_{Vm}.\eta} = 2.5 \qquad \text{Ec. 3.3}$$

Esta ecuación es válida para moléculas que no poseen grados de libertad internos (rotación y vibración), como es el caso de los gases nobles, especies que se consideran esferas lisas, entendiendo por esta idea que serán necesarias un número muy grande de colisiones de alta energía para producir cambios significativos en su energía rotovibracional.

Los grados de libertad internos no modifican tanto al coeficiente de viscosidad como de difusión (que se discutirá más adelante) en términos de las funciones de distribución moleculares. Sin embargo, si impactan en el coeficiente de conductividad térmico, pues a la energía cinética hay que sumarle, al menos, la contribución de términos relacionados con la rotación y la vibración.

La energía puede transferirse entre estos modos de movimiento, y las colisiones serán la causa en la que se sustente este mecanismo de intercambio de energías de traslación y rotovibracionales. Estas colisiones de naturaleza inelásticas son sensibles a la naturaleza de los grados de libertad internos.

Correcciones al modelo de conductividad térmica: aproximación de Eucken

A. Eucken sugiere que no todas las moléculas contribuyen –a igualdad de energía total- a la conductividad térmica: esta energía puede distribuirse, además de la traslación, en movimientos internos (rotación y vibración). [**(a)** A. Eucken,. Über das Wärmeleitvermögen, die spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase. Physikalische Zeitschrift, **14** (1913) 324–332, **(b)** Sydney Chapman; Thomas George Cowling; D. Burnett, *The mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction, and diffusion in gases*, Cambridge University Press, 1970, **(c)** Robert C Reid,John M. Prausnitz, Bruce E. Poling, *The properties of gases and liquids*, Mac Graw Hill, 4ta Ed., 1987]. Eucken supone que el camino libre medio asociado con el transporte de momento y de energía interna es el mismo.

La velocidad de una molécula no tiene correlación con la energía de los movimientos internos. La capacidad calorífica se modela introduciendo una propiedad efectiva $C_{v,ef}$, donde a la contribución debido al movimiento de traslación se le da un mayor peso como se observa en las moléculas monoatómicas (Ec. 3.3). En este modelo se propone que esta capacidad calorífica efectiva se puede escribir como $C_{V,ef} = \alpha \cdot C_V = 2{,}5 \times C_{V,tras} + f \times C_{V,\mathrm{int}}$. Si se introduce la capacidad calorífica a presión constante la relación $\gamma = C_p/C_v$, y si se admite (modelo simple) que f=1 (<3N-3), se obtiene la siguiente expresión para α:

$$\alpha = \frac{\kappa_T.M}{C_{Vm}.\eta} = \frac{1}{4}[9.\gamma - 5] \qquad \text{Ec. 3.4}$$

Los valores calculados se listan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Valores experimentales del parámetro de Eucken a 0°C para gases inertes o de baja polaridad de interés en la atmósfera. (Fuente: Sydney Chapman; Thomas George Cowling; D. Burnett, *The mathematical theory of*

non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction, and diffusion in gases, Cambridge University Press, 1970),

sustancia	He	Ar	H_2	O_2	CO	CO_2	N_2O	C_2H_4
$\frac{\kappa_T.M}{C_{Vm}.\eta}$	2,45	2,48	2,02	1,94	1,91	1,64	1,73	1,48
$\frac{1}{4}[9.\gamma-5]$	2,50	2,50	1,92	1,90	1,90	1,68	1,80	1,56

La aplicación a gases con moléculas polares presenta un mayor error entre los valores predichos y los experimentales.

La relación de Eucken puede transformarse a la del número de Prandtl (P_r) si C_v se le reemplaza por C_p. Así, $P_r = \frac{C_{p,m}.\eta}{\kappa_T.M} = \frac{C_{p,m}}{\alpha}$. En términos de la predicción de Eucken, $P_r = \frac{4 \cdot C_{p,m}}{[9.\gamma - 5]}$. Por lo tanto, esta relación puede emplearse para estimar el valor de P_r.

El coeficiente de conductividad térmico cambia con la temperatura. En la Tabla 3.5 se listan valores de κ_T para gases simples.

Tabla 3.5: Dependencia del coeficiente de conductividad térmica con la temperatura. Los valores de κ_T se expresan en $cal\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$.

He		CO_2		C_6H_6		CH_3COCH_3	
T/K	$10^6\kappa_T$	T/K	$10^6\kappa_T$	T/K	$10^6\kappa_T$	T/K	$10^6\kappa_T$
90,2	165,5	200	227	353	348	273	228
194,7	270,6	300	398	737	394	300	272
273,2	340,6	473	677	393	441	340	348
373,2	416,5	598	904	433	540	380	428
579,1	550,4	1273	1950			420	514
						460	600

Algunas consideraciones sobre el potencial de interacción de Lennard-Jones y las integrales de colisión.

El potencial de Lennard-Jones es suma de dos contribuciones, la atractiva $-A/r^6$ y otra repulsiva B/r^{12}.

La contribución atractiva admite un tratamiento clásico para interpretar el término “A”. La presencia de un campo estático provoca un desplazamiento de los electrones más externos respecto de los núcleos generando un momento dipolar inducido $\boldsymbol{\mu}_i$. La intensidad de μi depende de la intensidad del campo eléctrico **E**. La constante de proporcionales es la polarizabilidad electrónica α_e, de manera que $\boldsymbol{\mu}_i=\alpha_e.\mathbf{E}$. El trabajo requerido para inducir este momento se calcula con las herramientas básicas de la Física (F. Sears, Electricidad y Magnetismo, Editorial Reverté), Este trabajo, calculado como el producto escalar de una fuerza por la distancia en la que se aplica esa fuerza, se escribe $\delta w=E.e_0.d\ell$, donde $d\ell$ es la distancia para separar las cargas dentro de la molécula e inducir el dipolo $\mu_i.=e_0\cdot\ell$ (se ha eliminado la notación vectorial por el carácter colineal de la fuerza y la distancia). Reemplazando E, se

obtiene $\delta w=\mu_i/\alpha.e_0.d\ell=\alpha e\cdot e_0^2\cdot E$. Integrando entre 0 y ℓ, se obtiene que $w=½\cdot\alpha\cdot E^2$. El dipolo inducido y el campo eléctrico que lo genera son colineales.

El dipolo inducido reacciona con el campo que lo generó. La energía de interacción resultante es $\phi=-½\cdot\alpha\cdot E^2$. Este potencial depende de la distancia de separación entre el átomo polarizable y el campo eléctrico que induce la generación del dipolo en ese átomo.

Si el dipolo de una molécula A es inducido por un ión de carga $z_B.e_0$ a la distancia **r**, el cual crea un campo eléctrico de intensidad $E= z_B.e_0/r^2$, entonces este caso $\phi=-½\cdot\alpha_A\cdot z_B.e_0/r^4$.

De interés es el caso donde el dipolo inducido fue generado por una distribución simétrica de carga, como la que podría existir entre átomos de gases nobles y moléculas polares, por ejemplo, un gas noble cuya polarización eléctrica es α_A y una molécula B con un dipolo permanente μ_B. Entonces la energía de interacción entre A y B resulta en de un dipolo inducido por el campo creado por el momento dipolar μ_B, que está dado por la ecuación general $\phi_{AB}=-½\cdot\alpha_A\cdot E_B^2=-½\cdot\alpha_A\cdot E_B^2$. El campo eléctrico generado por dipolos permanentes depende de la orientación relativa entre ellos. Sin embargo, se puede evaluar la intensidad promedio generada por un dipolo permanente a una distancia **r**. Su valor es $E_B^2=2\cdot\mu/r^3$. El acoplamiento entre un dipolo inducido sobre A por la molécula que posee un momento dipolar permanente se obtiene reemplazando el valor promedio E_B en la expresión para ϕAB. De esta manera se obtiene $\phi_{AB}=-\alpha_A\cdot\mu_B^2/r^6$.

El análisis detallado de las fuerzas de dispersión donde dos partículas neutras inducen dipolos que se acopla requiere de las herramientas de la mecánica cuántica [**(a)** J.O.Hirschfelder, C.F. Curties, R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, MacGraw Hill, 1954, **(b)** W. Kauzmann, Quantum Chemistry, An Introduction, Academic Press Inc. 1957]. Para el caso de dos tipos de moléculas no polares con polarizabilidades α_A y α_B, es posible deducir una buena aproximación para este tipo de interacción y escribir $\phi_{AB}=-\frac{3}{2}\frac{I_A.I_B}{I_A+I_B}\frac{\alpha_A\cdot\alpha_B}{r^6}$.

Para moléculas idénticas $\phi_{AA}=-\frac{3}{4}I\frac{\alpha^2}{r^6}$. En estas expresiones, I_A e I_B son los potenciales de ionización de las especies A y B. En el caso de moléculas idénticas $I=I_A=I_B$.

La Ec. 3.1 y la Ec. 3.2 contienen los términos $\pi\sigma^2\cdot\Omega_\eta(\frac{kT}{\varepsilon})$ y $\pi\sigma^2\cdot\Omega_\kappa(\frac{kT}{\varepsilon})$, en la que figuran los parámetros relevantes del potencial de Lennard-Jones. En la Tabla 3.6 se listan algunos valores de estos parámetros para algunos gases de interés ambiental.

Cuando el conocimiento de los parámetros del potencial de Lennard-Jones no son conocidos, se han propuesto correlaciones con las magnitudes críticas de las sustancias correspondientes. Así, $\frac{\varepsilon}{k}=0{,}77\times T_c\ y\ \sigma=0{,}841\times V_{m,c}^{1/3}$ (Fuente: J.O.Hirschfelder, C.F. Curties, R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, MacGraw Hill, 1954)

Tabla 3.6: Parámetros del potencial de Lennard-Jones para gases de interés ambiental (Fuente: J.O.Hirschfelder, C.F. Curties, R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, MacGraw Hill, 1954)

Compuesto	σ/pm	ε/k (K)	Compuesto	σ	ε/k (K)
aire	361,7	97,0	CH_4	378,0	154,0
N_2	366,7	99,0	C_2H_6	438,8	232,0
O_2	343,3	113,0	C_3H_8	493,4	273,0
CO	359,0	110,0	Ciclohexano	614,3	313,0
CO_2	399,6	190,0	Benceno	544,3	387,0
NO	347,0	119,0	CH_3Cl	415,1	355,0
N_2O	387,9	220,0	CCl_4	594,7	323,0
Cl_2	411,5	357,0	CCl_2F_2	511,6	280,0

En la Tabla 3.7 se listan algunos valores de las integrales $\Omega_\eta(\frac{kT}{\varepsilon})$. La relación $\frac{kT}{\varepsilon}$ se denomina *temperatura reducida*, y es una magnitud adimensional. Esta temperatura adimensional (presentada como Integral de colisión) no debe confundirse con la temperatura reducida que se emplea en la ley de los estados correspondientes ($T_r=T/T_c$). Los valores de la Tabla 3.7 se muestran como función de la temperatura reducida $\frac{kT}{\varepsilon}$.

Tabla 3.7: Valores de las integrales $\Omega_\mu=\Omega_\kappa$ para distintos valores de kT/ε

kT/ε	$\Omega_\mu=\Omega_\kappa$	kT/ε	$\Omega_\mu=\Omega_\kappa$	kT/ε	$\Omega_\mu=\Omega_\kappa$
0,50	2,284	3,00	1,0388	10,0	0,8244
1,00	1,593	3,50	0,9996	20,0	0,7430
1,50	1.315	4,00	0,9699	30,0	0,7010
2,00	1,176	4,50	0,9642	40,0	0,6723
2,50	1,0933	5,00	0,9268	50,0	0,6510

En la literatura se han propuesto distintas correlaciones entre la integral de colisión y el parámetro kT/ε. Así,

$$\Omega_\eta(\frac{kT}{\varepsilon}) = \frac{1{,}16145}{(kT/\varepsilon)^{0{,}14874}} + \frac{0{,}52487}{\exp(0{,}77320 \times kT/\varepsilon)} + \frac{2{,}16178}{\exp(2{,}43787 \times kT/\varepsilon)} \qquad \text{Ec. 3.5}$$

Esta expresión empírica permite el cálculo de la integral de colisión para valores de $\frac{kT}{\varepsilon}$ comprendidas entre 0,3 y 100 con errores menores al 0,03% (P.D. Neufeld, A.R. Jansen & R.A. Aziz, J.Chem.Phys, 57 (1972) 1100-1102).

Ejemplo 1: Estimar el coeficiente de viscosidad para CO_2, N_2O y CH_4 a 300 K. Los parámetros de Lennard-Jones se listan en la Tabla 3.6. El cálculo de la integral de colisión puede evaluarse sobre la base de la expresión empírica indicada en la Ec. 3.5. Como referencia, el valor experimental para CO_2 vale $\eta=1{,}495\times10^{-5}$ kg·m^{-1}·s^{-1}

Para desarrollar el ejercicio conviene escribir la expresión η agrupando todas las constantes.

$$\eta = \frac{5}{16}\frac{\sqrt{\pi \cdot m \cdot k \cdot T}}{\pi\sigma^2 \cdot \Omega_\eta(\frac{kT}{\varepsilon})} = 1.134\times10^{-11}\frac{\sqrt{m}}{\sigma^2\Omega_\eta(4.14\times10^{-21}/\varepsilon)}$$

$$\Omega_\eta(\frac{kT}{\varepsilon}) = \frac{1,16145}{(k300/\varepsilon)^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,77320\times k300/\varepsilon)} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787\times k300/\varepsilon)}$$

Con la información y la aplicación de la Ec. 3.1 se obtienen los valores siguientes,

Compuesto	M	σ/pm	ε/k (K)	Ω_η	η/kg·m^{-1}·s^{-1}
CO_2	44,010	399,6	190,0	1,2860	1,493x10^{-5}
N_2O	44,012	387,9	220,0	1,3698	4,076 x10^{-5}
CH_4	16,04	378,0	154,0	1,1869	2,354 x10^{-5}

3.6 Transferencia de calor en la atmósfera

En general, la transferencia de energía bajo la forma de calor puede tener lugar por los siguientes mecanismos:

- conducción,
- convección,
- radiación,

Comentaremos algunos aspectos de interés en la atmósfera y analizaremos el proceso de "**advección térmica o de temperatura"**, que debe sumarse a los otros tres.

✓ **Conducción**,

En este mecanismo la transferencia de energía tiene lugar por el movimiento molecular y las colisiones entre ellas bajo un gradiente de temperatura, tal como se describiera previamente. En este proceso el sistema está en reposo

Los valores de la conductividad térmica de gases son al menos en un orden de magnitud menor que la de agua y sólidos. En el caso del agua, arena, arcilla y aire seco a 1 atm, las conductividades específicas (en J.m^{-1}.s^{-1}.K^{-1}) valen 0,6; 0,30; 0,92 y 0,0256 respectivamente. La transferencia de energía bajo el mismo gradiente de temperatura es mayor entre las moléculas de las fases condensadas que entre las moléculas en la fase gaseosa.

A nivel del mar, las moléculas del suelo y de agua transfieren energía térmica a las moléculas de aire en contacto con el suelo. El mecanismo es por conducción. Así, por ejemplo, si se toma una capa de aire de 1 mm en contacto con el suelo, con un gradiente de -10 K.mm^{-1}, la energía transferida es 256 W.m^{-2}. Si ahora se considera el gradiente de temperatura en la tropósfera, cuyo valor es aproximadamente -6 K.km^{-1} = 6$\times$10^{-3} K.m^{-1}, la energía que debería transferirse entre capas subyacentes de aire debe ser del orden de 0,256·6$\times$10^{-3} W.m^{-2} ≈ 1,5$\times$10^{-3} W.m^{-2}.

✓ **Convección**

Este mecanismo de transferencia de calor va asociada con movimiento de masa como consecuencia de un gradiente de densidad y de temperatura. La transferencia puede ocurrir en dirección vertical, como la que se experimenta en una habitación calefaccionada por estufas, hornallas, etc, aunque puede haber además movimientos laterales.

El movimiento vertical tiene lugar por el calentamiento de la superficie de la tierra. No toda la superficie recibe la misma energía por efecto de las nubes, sombras que extensión dependerán del ángulo de incidencia de la luz solar, etc. Al calentarse la superficie, se transfiere energía hacia las capas adyacentes de aire, el cual asciende incorporando aire frío de las regiones vecinas. Este mecanismo genera una corriente ascendente que se suele llamar turbulencia térmica.

Existe un secundo mecanismo vinculado con la convección que se conoce como turbulencia mecánica, generada por la presencia de remolinos de aire que genera una mezcla horizontal y vertical. Se habla de convección forzada.

Un concepto asociado con la transferencia de energía como calor por movimientos horizontales se conoce como ***advección***. Este proceso es el movimiento horizontal de gases, energía y partículas ocasionada por el viento. Ocurre con el movimiento de **masa**, y en ese sentido posee algunas similitudes con la convección, pero se produce en una gran extensión, como la que ocurre con el transporte de energía térmica desde las regiones tropicales a las polares. Juegan un papel relevante en la atmósfera tanto por su importancia como por el carácter persistente de las mismas cuando se comparan con la convección.

El concepto de advección se aplica no solo a la transferencia de calor, sino también a la de humedad, de contaminantes, etc. Si ϕ es una magnitud escalar relacionada con la propiedad que se transfiere por este mecanismo y **v** es la velocidad del fluido (como magnitud vectorial relacionada con el viento, una corriente de agua, etc, la advección de la propiedad escalar se define como $\vec{\mathrm{v}} \bullet \vec{\nabla} \phi$.

Si se hace referencia al calor, se puede trabajar con la temperatura, de manera que la advección se debe escribir como $-\vec{\mathrm{v}} \bullet \vec{\nabla} T$, donde debe admitirse que la temperatura es una función del tiempo y las coordenadas espaciales, esto es T(x,y,z,t). Si $\vec{\nabla} T < 0$ el calor se transfiere desde el punto local a otras regiones. Si es negativo, se hablará de advección de "frío", como las que ocurren en las regiones polares hacia el continente europeo, interviniendo en la regulación de la temperatura continental. Las unidades asociadas con la advección de calor son de energía. s^{-1}, por ejemplo, $J.s^{-1}$. Se habla de advección de temperatura si se trabaja con la temperatura como escalar. De esta manera la variación de la temperatura en el tiempo estará dada por $\frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\mathrm{v}} \bullet \vec{\nabla} T$, en cuyo caso, las unidades de esta magnitud será de $K.s^{-1}$.

✓ **Radiación**

Este es un mecanismo de transferencia de energía térmica que no requiere del soporte de materia. La radiación que llega del sol juega un papel determinante en el balance energético, tanto por sus efectos físicos como químicos. La radiación de infrarroja es una parte del espectro de espectro electromagnético que está asociada con la idea de transferencia de calor.

La física óptica enseña que la los fotones (o las ondas electromagnéticas) son responsables del mecanismo de transferencia de energía, y como lo demostrara J.C. Maxwell no requieren de un medio como aire o cualquier otro tipo de material. Una vez que son emitidas, se propagan en el vacío. Así, si esta radiación alcanza nuestra luna sin ningún impedimento, pero no es así cuando alcanza la atmósfera terrestre, donde experimenta una serie de procesos físicos y químicos (más bien, fotoquímicos), que producen una atenuación de la intensidad incidente y un cambio en las distintas fracciones de ese espectro que alcanzan la superficie, tal como se describiera en el Capítulo 2. En consecuencia, todos los cuerpos emiten radiación y alcanzar a otro cuerpo. Cuando alcanza este cuerpo, esta radiación puede ser reflejada, dispersada, absorbida, refractada o transmitida. Estos procesos están presentes en los distintos compartimientos ambientales.

Esta radiación determina la temperatura de la superficie terrestre mediante una serie de procesos de absorción y emisión de radiación por las moléculas presentes en la atmósfera. El balance de energía entre la tierra y la atmósfera no puede tomarse en forma individual, sino que es un proceso interactivo y dinámico que constituye una unidad, de manera que afectando a una de ellas pueden alterarse otras regiones del planeta.

De la radiación que llega a la superficie de la Tierra, una parte es absorbida y otra reflejada o emitida. Un proceso importante es la emisión de radiación infrarroja desde se superficie, la que es absorbida por distintas moléculas presentes en la atmósfera y a su ver se emitida convirtiéndola en energía térmica por los distintos gases. Debido a la composición de la tropósfera comparada con las regiones superiores y debido a la interacción directa con la superficie, esta región es relativamente más cálida generando un efecto *invernadero natural*.

La interacción de la radiación UV, visible e infrarrojo con el suelo, los gases de la atmósfera y de los aerosoles tiene efecto sobre la temperatura de la Tierra, que se suman a los descritos previamente. La absorción de la radiación solar incidente por las moléculas de ozono, oxígeno, agua y CO_2 juega un papel significativo en ese balance energético.

La incorporación de otros gases que contribuyen al efecto invernadero ha crecido sistemáticamente con el desarrollo tecnológico-industrial. Entre estos gases, además del CO_2, se incluyen a nivel troposférico, al ozono O_3, al N_2O y al metano. Estos gases alteran el balance energético al absorber parte de la radiación infrarroja emitida desde la superficie y por lo tanto incrementar la radiación térmica que es emitida en la atmósfera, sumándose al efecto invernadero natural.

Además de la absorción de energía debe considerarse la emisividad, que se define en términos de la radiación emitida por un cuerpo respecto de la esperable para un emisor ideal.

Así, la arena tiene una emisividad del orden de 0,87 y la de la arcilla de 0,95. Cuanto mayor es la emisividad, se observa que la superficie de un suelo se enfríe más rápidamente durante la noche. Este efecto es notable en las zonas áridas como los desiertos, donde la amplitud térmica entre el día y la noche puede ser superior a 50 °C.

Se denomina **albedo** a la radiación reflejada, respecto de la incidente, sobre una superficie. En la arena, este índice oscila alrededor de un 30 % mientras que en la arcilla en el orden de un 10%. Como consecuencia, la arena refleja más energía radiante durante el día y emite menos energía infrarroja durante la noche comparada con la arcilla. En general, un albedo alto enfría el planeta, pues la fracción de energía que se pierde en el espacio es mayor.

Cuando un cuerpo como el aire emite más radiación que la que absorbe, se observa una disminución de temperatura. Cuando ocurre lo opuesto, su temperatura aumenta.

La energía que proviene del sol parcialmente ingresa a la atmósfera y el resto, en una fracción importante que depende del albedo, se pierde en el espacio. La fracción que ingresa a la atmósfera, parte participa en procesos fotoquímicos, fotosíntesis -que conduce a almacenar energía lumínica como energía química, mientras que otra parte interviene en procesos de climáticos como la evaporación de agua de la superficie, formación de nubes, etc.

Por otro lado, la superficie de la Tierra emite radiación infrarroja, de la cual, parte es absorbida por gases del aire y las nubes, mientras que otra escapa hacia el espacio exterior, mediante la “ventana de emisión terrestre”.

De la energía que se emplea en vaporizar agua desde la superficie, esta queda almacenada como energía interna. El vapor de agua puede condensar formando nubes, en cuyo caso la energía almacenada se libera hacia la atmósfera. Este proceso juega un papel relevante en la dinámica de la transferencia de calor desde el Ecuador hacia los polos.

En el Ecuador la superficie absorbe más energía que la que es emitida como radiación infrarroja y en los polos ocurre lo opuesto. En las latitudes intermedias, las masas de vapor de agua que condensa se traducen en una magnitud importante de calor que se libera a la atmósfera (la entalpía de vaporización del agua es del orden de 40 $kJ.mol^{-1}$ o aproximadamente 2,2 $kJ.g^{-1}$).

Los contaminantes tienen efecto sobre la reflectividad de una superficie tal como la de hielo, nieve y nubes y por lo tanto pueden impactar en el clima local y global.

Dispersión (Scattering) de la radiación

Otro aspecto a considerar relacionado con la capacidad de las moléculas y partículas microscópicas de *dispersar la energía radiante sin transferencia neta de energía*. Pero este fenómeno tiene una consecuencia inmediata, pues sus moléculas al dispersar la radiación solar incidente le otorgan el color al cielo. Las moléculas dispersan la radiación de longitudes de onda corta pero no la de la región visible porque, en este caso, la longitud de onda es mayor que el tamaño de dichas moléculas. Las gotas de agua y partículas de tamaños mayores que las moléculas, como es el caso de los aerosoles, dispersan todo tipo de radiación y es independiente de la longitud de onda.

Las moléculas de la atmósfera son las causantes de que el color del cielo sea azul y que el Sol se vea amarillo durante la mayor parte del día, blanco al mediodía donde la radiación incide verticalmente sobre un punto en la superficie, y al atardecer se le perciba de color naranja-rojizo (Fig. 3.15).

La dispersión de Rayleigh (John W. Strutt, Lord Rayleigh, Inglaterra, 1842-1919), es la que explica este proceso. Cuando una onda de luz incide sobre una molécula o una partícula de tamaño menor a la longitud de onda de dicha radiación, su campo eléctrico oscilante de frecuencia $\nu = c/\lambda$ fuerza a que los electrones de la molécula también oscilen con la misma frecuencia, convirtiendo a la molécula en un centro de dispersión de la radiación incidente. La partícula se transforma en un dipolo oscilante que emite radiación de la misma longitud de onda hacia adelante y hacia atrás de la radiación incidente.

El análisis de este proceso muestra que las radiaciones de menor longitud de onda se desvían en mayor extensión que las otras ya que la intensidad de la radiación difractada depende del cociente $sen^2\theta / R^2\lambda^4$, siendo R la distancia del centro de dispersión al observador, θ el ángulo de incidencia de la radiación con $0° < \theta < 90°$.

Cuando θ=0°, la radiación incide perpendicularmente, sólo una fracción de radiación de la región del azul es dispersada por las moléculas presentes en la atmósfera (particularmente O_2). Un observador verá el color azul del cielo con mayor intensidad cuando más alejado del Sol realice la observación. Si el observador eleva la mirada hacia la posición del Sol, lo verá de color blanco cuando la incidencia de la radiación sea prácticamente perpendicular al observador.

La radiación azul es dispersada numerosas veces por las moléculas en el aire en la dirección de la luz incidente y en dirección opuesta. Este proceso le confiere al cielo el color azul, más intenso cuanto más alejado sea el ángulo del observador respecto de la vertical y más blanco a medida que el observador eleva el ángulo de observación hacia el Sol. Pero si el ángulo de incidencia es menor a 90 °C se dispersa radiación del azul y una fracción del verde (pero con una intensidad menor comparada con la radiación de la franja azul del espectro). Además, el trayecto que debe recorrer la radiación incidente es más corta. En este caso, un observador verá al Sol de color amarillo, prácticamente durante todo el día y hasta el atardecer.

Cuando el ángulo es de 0 °C respecto a la incidencia vertical, se dispersan las componentes azul y verde, alcanzando la superficie la radiación de longitudes de onda mayores, el sol se ve naranja y el cielo rojizo. En esta situación, la radiación recorre una distancia más larga que al mediodía favoreciendo la dispersión de la radiación azul-verde, que no llega al observador. El fenómeno de difracción de la luz permite que la luz solar continúe iluminando la atmósfera aún cuando el sol se ha puesto en el horizonte, tal como se muestra en las Fig. 3.16. Las fotos fueron tomadas el mismo día en playas abiertas del Mar Argentino.



Fig. 3.16: Puestas de sol en el mar Argentino, tomadas en el mismo atardecer en distintos intervalos de tiempo. Pueden observarse la dispersión en función del ángulo de incidencia de la radiación solar (Fotos del autor A.L.C.)

Las gotas de agua en las nubes tienen un radio mayor que las moléculas de los gases y en ese caso la dispersión es prácticamente independiente de la longitud de onda en la región visible del espectro. El color de las nubes puede oscilar entre blanco a grisáceo (Fig 3.17).



Fig. 3.17: Foto que muestra el efecto de la dispersión de la luz solar al pasar entre las nubes (Foto del autor)

3.7 Difusión

El comportamiento de la difusión requiere de las denominadas leyes de Fick.

El flujo de moléculas J_D que atraviesa la unidad de área y de tiempo bajo un gradiente de concentración ∇c se describe mediante la primera Ley de Fick. Si se considera el flujo en la dirección z, tal como se esquematiza en la Fig. 3.18 en el instante de tiempo t, entonces la primera ley establece que

$$J_D = \frac{\partial N}{\partial A \cdot \partial t} = -D\frac{\partial c}{\partial z} \qquad \text{Ec. 3.6}$$

El signo menos implica que flujo y gradiente son opuestos. D es el coeficiente de difusión de la sustancia y sus unidades son $m^2.s^{-1}$. El gradiente varía con la dirección, por la que el flujo no es el mismo a distintas distancias de un origen real o arbitrario, por lo que la concentración en variará en el tiempo. Este cambio se refleja en la segunda ley de Fick, que se tratará a continuación.

✓ **Variación de la concentración con el tiempo – Segunda ley de Fick**

Cuando una sustancia se introduce en un ambiente, esta experimenta difusión desde las regiones de mayor concentración a las de menor concentración. La concentración local (si no existe un ingreso constante), cambia en el tiempo hasta que en condiciones donde no estén presentes ni fuentes ni sumideros, la concentración es uniforme en todas las regiones del sistema.

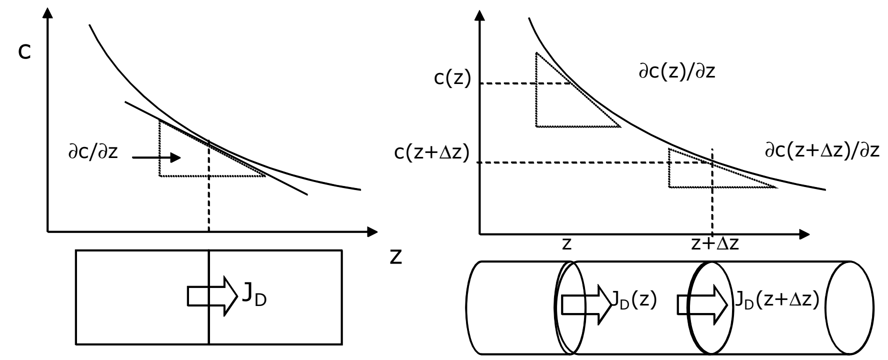


Fig.3.18: Perfil de concentración y de la variación del flujo de moléculas en distintos elementos de volumen. Se observa que como consecuencia de la diferencia de flujos, debe existir, ante la existencia de un gradiente, una variación de la concentración en cada elemento de volumen del sistema en la dirección del gradiente.

En la Fig. 3.19 se esquematiza el proceso de difusión, cuando se introduce mediante un pulso de concentración una especie extraña al fluido que no fluya (en este caso, estanco). El proceso difusional, como se mostrará, es de naturaleza gaussiana.

El número inicial de moléculas incorporadas realiza movimientos aleatorios desde la región donde se produjo su incorporación, alcanzando mayores distancias respecto del punto de ingreso. El carácter gaussiano sugiere el carácter aleatorio de las colisiones moleculares, que se manifiesta en el movimiento browniano de las partículas. Este movimiento, si bien fue descubierto en el siglo 1827 por el biólogo Robert Brown, tuvo un tratamiento cuantitativo en el trabajo desarrollado por A. Einstein en 1905.

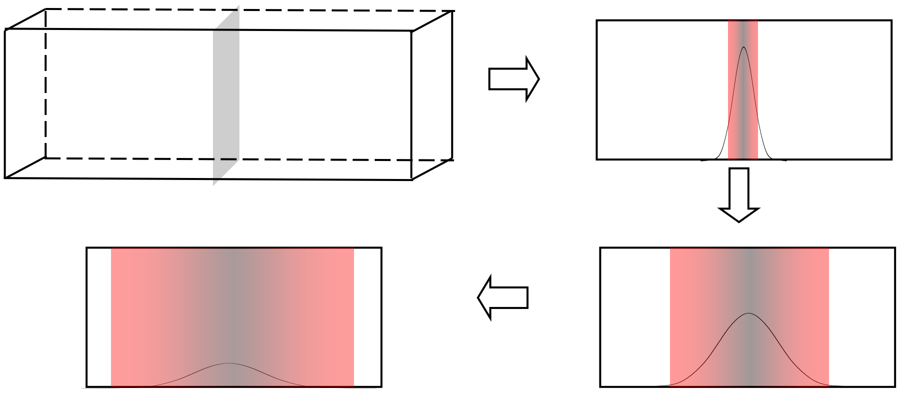


Fig 3.19: Evolución temporal de un proceso difusional en un medio fluido. El proceso está regido por la segunda ley de Fick y el perfil que debe observarse se adecua a la distribución normal o de Gauss. A t=0, en un medio líquido o gaseoso puro, se introduce un pulso de una muestra que contiene un contaminante. A tiempos mayores, el contaminante difunde, y el número inicial de moléculas se distribuye en el espacio por lo que la amplitud de la gaussiana disminuye en el punto de inyección y se hace más ancha. La varianza de esta gaussiana está estrechamente relacionada con el coeficiente de difusión de la sustancia.

Para entender el comportamiento esquematizado en la Fig. 3.19, considere el elemento de volumen ΔV = A. Δz, El número de moléculas que **ingresa**n al elemento de volumen de referencia estará dada por $\frac{\partial N(z)}{\partial t} = +D\frac{\partial c(z)}{\partial t}A$. Por su parte, **salen** de dicho elemento de volumen $\frac{\partial N(z+\Delta z)}{\partial t} = -D\frac{\partial c(z+\Delta z)}{\partial t}A$. El balance para el cambio del número de moléculas en el intervalo de tiempo dt es la suma algebraica entre las que ingresan y salen es la siguiente.

$$-\left[J_D(z+\Delta z) - J_D(z)\right]\cdot A = -D\frac{\partial c(z+\Delta z)}{\partial t}A$$

Desarrollando en serie $J_D(z+\Delta z)$ en el entorno de z

$$J_D(z+\Delta z) = J_D(z) + \frac{\partial J_D(z)}{\partial z}\Delta z + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 J_D(z)}{\partial z^2}(\Delta z)^2 + ..$$

Como N(z) = c(z) ΔV = c(z).A. Δz, la variación de la concentración en el elemento de volumen en la unidad de tiempo debe satisfacer

$$-\Delta z\frac{\partial c(z)}{\partial t} = J_D(z) + \frac{\partial J_D(z)}{\partial z}\Delta z + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 J_D(z)}{\partial z^2}(\Delta z)^2 + .. - J_D(z)$$

Reordenado esta ecuación y tomando el límite para Δz → 0

$$\frac{\partial c(z)}{\partial t} = -\lim_{\Delta z \to 0}\left(\frac{\partial J_D(z)}{\partial z} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 J_D(z)}{\partial z^2}(\Delta z) + ..\right) = -\frac{\partial J_D(z)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left[D\left(\frac{\partial c(z)}{\partial z}\right)\right]$$

Luego, $\frac{\partial c(z)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(z)}{\partial z^2}$. Esta es la expresión de la segunda ley de Fick.

En función del número de partículas, una expresión equivalente para esta ley es la siguiente:

$$\frac{\partial N(z)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N(z)}{\partial z^2}$$

Ec. 3.7

La integración de estas leyes depende de las condiciones de contorno. Para un problema de simetría cilíndrica, admitiendo que al tiempo t=0 todas las partículas que *deben difundir en un medio de densidad uniforme* (dada por la suma de las partículas en estudio y el medio soporte), se encuentran en un extremo de un cilindro de sección A.

La evolución del número de partículas N(z) como función de la distancia z desde la base del cilindro y considerando que a t=0 hay N_0 partículas se debe cumplir con la ecuación

$$N(z) = \frac{N_0}{A}\frac{1}{\sqrt{\pi \cdot D}}\exp\left[-\frac{z^2}{4\cdot D\cdot t}\right] \qquad \text{Ec. 3.8}$$

En general corresponde a un pulso de concentración a t=0, donde se genera un film de espesor infinitesimal en una de las paredes. Es similar al pulso de concentración y su evolución

temporal esquematizado en la Fig. 3.20. Debe observarse que el perfil de concentración a los distintos tiempos es de naturaleza gaussiana.

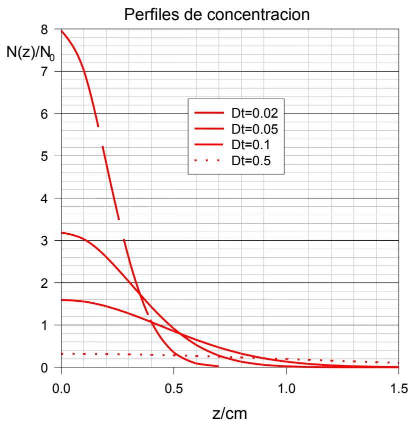


Fig.3.20: Comportamiento de la solución 3.8 en distintos intervalos de tiempo como función de la distancia z desde el punto de inyección. Esta solución corresponde a la función de Gauss o distribución normal con una varianza 2Dt en cada intervalo de tiempo. A medida que el tiempo de observación aumenta, a idéntico coeficiente de difusión D, la distribución se ensancha, y si no existen fuentes distintas de la ocurrida a z=0, ni sumideros (como una reacción química), el área bajo la curva que se corresponde con el número de moléculas N0 es la misma es la misma en todos los casos.

3.6.1 Difusión en gases

El coeficiente de difusión D de los gases depende tanto de la presión como de la temperatura. A temperatura constante se observa que este comportamiento tiene dos regímenes diferentes

- a bajas presiones, $D \propto 1/\delta$, donde δ representa la densidad del gas
- a altas presiones, $D \propto 1/\delta^n$, con n>1

A presión constante, D tiene un comportamiento paralelo al coeficiente de viscosidad η, mientras que su dependencia con la temperatura presenta en general una dependencia más compleja que las propiedades de transporte previamente estudiadas. En general, $D \propto T^m$, con 2/3 < m < 2.

Tipos de difusión. Medida del coeficiente de difusión

Existen dos tipos de procesos generales de difusión:

✓ **Autodifusión**, que se define como la difusión del mismo tipo de moléculas A entre moléculas idénticas (D_{AA}). En la Tabla 3.4 se listan valores de estos coeficientes a distintas temperaturas.

Tabla 3.4: Coeficientes de autodifusión de gases a distintas temperaturas y 1 atm

SUSTANCIA							
Ne		N_2		CO_2		O_2	
T/K	D/cm^2s^{-1}	T/K	D/cm^2s^{-1}	T/K	D/cm^2s^{-1}	T/K	D/cm^2s^{-1}
353,2	0,703	353,2	0,287	362,6	0,164	352,2	0,301
273,2	0,459	273,2	0,178	312,8	0.124	274,2	0,181
77,7	0,049	77,7	0,017	194,8	0.052	77,7	0,015

En las medidas de estos coeficientes se emplean distintas técnicas entre las que se incluyen la resonancia magnética nuclear (rmn), empleo de isótopos radiactivos A*, etc.

Normalmente se mide el coeficiente de difusión de la mezcla, por ejemplo de A-A* (D_{AA^*}) y se evalúa mediante extrapolación a [A*]→0 a la magnitud $D_{A,A} = \frac{lím}{[A^*] \to 0} D_{A,A^*}$

✓ **Difusión mutua**, que se define como la difusión de un tipo de moléculas (A) en el seno de otro tipo de moléculas (B), es decir D_{AB}.(Tabla 3.5).

Tabla 3.5: Coeficientes de difusión mutua de dos gases a 0°C y 1 atm de presión

Gas A	H_2	O_2	O_2	C_2H_5OH
Gas B	O_2	N_2	H_2	CO_2
$D/m^2.s^{-1}$	0,677	0.171	0.722	0.068

El análisis simplificado del proceso de difusión en gases se sustenta en el modelo desarrollado en 1877 por O. E. Meyer, el cual puede ser consultado en la literatura especializada [**(a)** H. Jeans, The Dynamical Theory of Gases, 3ra Ed, Cambridge, 1921 **(b)** Sydney Chapman; Thomas George Cowling; D. Burnett, *The mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction, and diffusion in gases*, Cambridge University Press, 1970, **(c)** Robert C Reid,John M. Prausnitz, Bruce E. Poling, *The properties of gases and liquids*, Mac Graw Hill, 4ta Ed., 1987 **(d)** E. A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, 2da Ed, Pergamon Press, 1961].

En un sistema en equilibrio el flujo neto de moléculas en cualquier plano similar al esquematizado en la Fig. 3.14 debe ser cero. Sin embargo, si se establece un gradiente de concentración en una especie aparecerá un flujo neto de moléculas de esta clase.

El tratamiento permite deducir expresiones para los coeficientes de difusión mutua y autodifusión. El conjunto se suposiciones aplicadas se pueden resumir de la siguiente manera: (1) la temperatura y la presión en el sistema son constantes. (2) Se trabaja con dos (al menos) tipos de moléculas A y B cuyas densidades moleculares son $ñ_A$ y $ñ_B$ con gradientes constantes en la dirección z, siendo positiva para valores crecientes de z. (3) El movimiento de las moléculas es el mismo en todos los planos perpendiculares al eje z. (4) Se define como W_0 a la velocidad de la masa del gas en su conjunto en la dirección z, siendo una función de esta variable. (5) Es aplicable la ley de distribución de velocidades de Maxwell.

Se elige un plano de referencia como el indicado en la Fig. 3.21, donde se ha representado un elemento de área dA a través del cual fluyen moléculas en ambas direcciones.

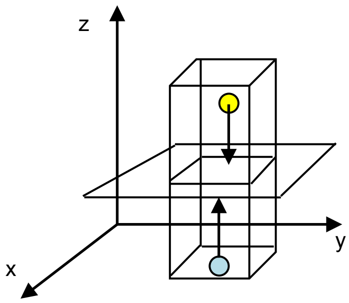


Fig. 3.21: Representación del flujo de moléculas A y B. El gradiente crece en la dirección z para A (esferas amarillas) y en dirección opuesta para B (esferas celestes).

Los gradientes serán $\mathrm{d}\tilde{n}_A/dz$ y $\mathrm{d}\tilde{n}_B/dz$. Como se trabaja a temperatura constante y presión constante, entonces $\tilde{n}_A + \tilde{n}_B = \tilde{n}$, la densidad total relacionada con la presión por la ecuación ya conocida, ñ=p/kT. En consecuencia, $\frac{\mathrm{d}\tilde{n}_A}{dt} + \frac{\mathrm{d}\tilde{n}_B}{dt} = 0$. Los flujos de moléculas $\frac{dN_A}{Adt}$ y $\frac{dN_B}{Adt}$ a través plano estarán dadas por las expresiones $\frac{dN_A}{Adt} = W_0 \cdot \tilde{n}_A - \frac{1}{2} < v_A >< \lambda_A > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_A}{\mathrm{dz}}$ y $\frac{dN_B}{Adt} = W_0 \cdot \tilde{n}_B - \frac{1}{2} < v_B >< \lambda_B > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_B}{\mathrm{dz}}$, magnitudes que son opuestas para que se cumpla que los flujos no cambien la densidad y por ende la presión en las distintas regiones del gas. La velocidad de masa W_0 del gas surge de la igualdad

$$\frac{dN_A}{Adt} + \frac{dN_B}{Adt} = W_0 \cdot (\tilde{n}_A + \tilde{n}_B) - \frac{1}{2}\left[< v_A >< \lambda_A > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_A}{\mathrm{dz}} + < v_B >< \lambda_B > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_B}{\mathrm{dz}} \right] = 0$$

Reordenando, $W_0 = \frac{1}{2 \cdot (\tilde{n}_A + \tilde{n}_B)}\left[< v_A >< \lambda_A > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_A}{\mathrm{dz}} + < v_B >< \lambda_B > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_B}{\mathrm{dz}} \right]$

Reemplazando W_0 en las expresiones de los flujos por unidad de área y de tiempo,

$$\frac{dN_A}{Adt} = \frac{\tilde{n}_A}{2 \cdot (\tilde{n}_A + \tilde{n}_B)}\left[< v_A >< \lambda_A > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_A}{\mathrm{dz}} + < v_B >< \lambda_B > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_B}{\mathrm{dz}} \right] - \frac{1}{2} < v_A >< \lambda_A > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_A}{\mathrm{dz}}$$

Tomando denominador común

$$\frac{dN_A}{Adt} = \frac{\tilde{n}_A \cdot \left[< v_A >< \lambda_A > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_A}{\mathrm{dz}} + < v_B >< \lambda_B > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_B}{\mathrm{dz}} \right] - (\tilde{n}_A + \tilde{n}_B) \cdot < v_A >< \lambda_A > \cdot \frac{d\,\tilde{n}_A}{\mathrm{dz}}}{2 \cdot (\tilde{n}_A + \tilde{n}_B)}$$

Simplificando y con la condición $\frac{\mathrm{d}\tilde{n}_A}{dz} = -\frac{\mathrm{d}\tilde{n}_B}{dz}$ se obtienen las siguientes expresiones,

$$\frac{dN_A}{Adt} = -\frac{\tilde{n}_A \cdot < v_B >< \lambda_B > + \tilde{n}_B \cdot < v_A >< \lambda_A >}{2 \cdot (\tilde{n}_A + \tilde{n}_B)} \cdot \frac{d\,\tilde{n}_A}{\mathrm{dz}} = -\frac{1}{2}\left(x_A \cdot < v_B >< \lambda_B > + x_B \cdot < v_A >< \lambda_A > \right) \cdot \frac{d\,\tilde{n}_A}{\mathrm{dz}}$$

$$\frac{dN_B}{Adt} = -\frac{\tilde{n}_A \cdot < v_B >< \lambda_B > + \tilde{n}_B \cdot < v_A >< \lambda_A >}{2 \cdot (\tilde{n}_A + \tilde{n}_B)} \cdot \frac{d\,\tilde{n}_B}{\mathrm{dz}} = -\frac{1}{2}\left(x_A \cdot < v_B >< \lambda_B > + x_B \cdot < v_A >< \lambda_A > \right) \cdot \frac{d\,\tilde{n}_B}{\mathrm{dz}}$$

El coeficiente de difusión mutua D_{AB} es el mismo para ambas especies. Por lo tanto

$$D_{AB} = \frac{\tilde{n}_A \cdot < v_B >< \lambda_B > + \tilde{n}_B \cdot < v_A >< \lambda_A >}{2 \cdot (\tilde{n}_A + \tilde{n}_B)} = \frac{1}{2}\left(x_A \cdot < v_B >< \lambda_B > + x_B \cdot < v_A >< \lambda_A > \right) \qquad \text{Ec. 3.9}$$

Esta es la ecuación deducida por O. Meyer (H. Jeans, The Dynamical Theory of Gases, 3ra Ed, Cambridge, 1921).

Cuando la concentración de la especie [A]→0 o la [B]→0 se obtienen las expresiones de los coeficientes de difusión de las sustancia B y A respectivamente. En general, la expresión del coeficiente de autodifusión D, toma la forma $D = \frac{1}{2} < \mathrm{v} >< \lambda >$.

Reemplazando la expresión para el camino libre medio, coeficiente de autodifusión difusión D se expresa mediante la Ec. 3.10,

$$D = \frac{1}{2} < \mathrm{v} >< \lambda > = \frac{< \mathrm{v} >}{2 \cdot \sqrt{2}\, \pi\, d^2 \tilde{n}} \qquad \text{Ec. 3.10}$$

Obsérvese que esta relación muestra que D ∝ $\tilde{n}^{-1}$ relación se verifica a bajas presiones. Por otro lado, D = η/(m.ñ) = η/δ; indicando que a presión constante, el comportamiento general es paralelo a la observada en la viscosidad, pero como δ = P.N_0/MRT = P /mRT resulta la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura, a presión constante, debería cumplir D ∝ η.T. Entonces a bajas temperaturas, D ∝ $T^{5/2}$ mientras que a altas temperaturas, D ∝ $T^{3/2}$.

El comportamiento experimental muestra que D ∝ T^m con 0,67< m < 2. El valor que predice la teoría cinética a presión constante muestra que este exponente debería hallarse entre 1,5 y 2,5.

Como D = η/δ, entonces D. δ/ η = 1. Este resultado se aparta de los valores experimentales, y un ajuste que mejor describe esta correlación entre estas magnitudes se debe a O. Meyer, quien demostró: D. δ/ η = 1,333.

De manera similar a la analizada en los fenómenos de transporte discutidos, la corrección por el efecto de las fuerzas de interacción puede introducirse mediante la integral de colisión Ω_D.

El tratamiento de Chapman-Enskog conduce a una ecuación similar a las anteriores pero incluye la integral de colisión Ω_D y los parámetros del potencial de Lennard-Jones (Ec. 3.11) asociados al par A-B,

$$D_{AB} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T / \mu}}{\pi \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D(\frac{kT}{\varepsilon_{AB}}) \cdot \tilde{n}} \qquad \text{Ec. 3.11}$$

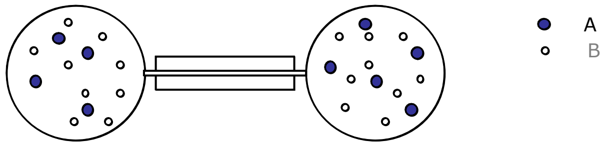
En esta ecuación μ es la masa reducida del par A-B, σ_{AB}=½(σ_A+σ_B), mientras que ε_{AB} es la media geométrica de las energías ε_A y ε_B, a saber, $\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$.

La integral de colisión tiene una forma empírica que es similar a la vista para la viscosidad y la difusión térmica (ver la Ec. 3.5).

$$\Omega_D(\frac{kT}{\varepsilon}) = \frac{1,06036}{(kT/\varepsilon)^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 \times kT/\varepsilon)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \times kT/\varepsilon)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 \times kT/\varepsilon)}$$

Difusión térmica e irreversibilidad termodinámica

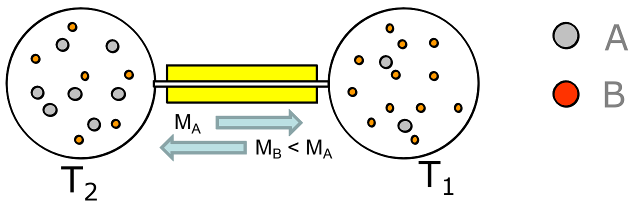
Considere el siguiente dispositivo que consta de dos balones separados por un capilar recubierto con una pared adiabática.



Inicialmente en el sistema está a p y T, el cual se encuentra lleno con una mezcla de dos gases, A y B, con masas molares M_A y M_B y distinta densidad de partículas es la misma en cada balón. Admita $M_A > M_B$. En equilibrio, tanto los flujos térmicos como el de moléculas son nulos.

Uno de los recipientes se coloca en un baño a una temperatura T_1 y el otro a una temperatura $T_2 < T_1$. Se mantienen estas temperaturas durante todo el tiempo que dure el experimento.

Como resultado de esta diferencia de temperatura, se generan en el sistema flujos que tienden a llevar al mismo al equilibrio. La teoría cinética predice que las moléculas de mayor masa (M_A) tienden a difundir en la dirección decreciente de temperatura y viceversa.



Si inicialmente se cuenta con una mezcla equimolecular de H_2 y CO_2, y se programa un experimento donde uno de los recipientes se calienta a 230°C y el otro se mantiene a 10°C, las composiciones finales respectivas en volumen por cien que se determinan en dicho experimento son 44,9% y 55,1% en el recipiente caliente y de 41,3% y 58,7 % en el de menor temperatura.

Existe un límite a la extensión de la desigualdad en la composición, debido a que la difusión actúa en sentido opuesto y tiende a restablecer la composición de equilibrio.

La irreversibilidad se la asocia siempre con disipación de energía, y el aumento del desorden en los sistemas y en el universo.

Sin embargo, I. Prigogine, plantea que la producción de entropía contiene dos contribuciones siempre asociadas, una que tiende a incrementar el desorden y otra que tiende a crear orden.

Prigogine discute la necesidad de revisar el concepto de *orden asociado con el de equilibrio* (cristales) y el concepto de *desorden con no equilibrio* (flujos, turbulencias, etc).

Las turbulencias, constituyen fenómenos altamente estructurados, en el que las moléculas realizan movimiento extremadamente coherente.

Difusión turbulenta

Los procesos de mezcla mediante los cuales las sustancias difunden mutuamente en una atmósfera o en cualquier fluido a causa de movimientos turbulentos

3.6.2 Ecuación de Stokes-Einstein

Existen algunas relaciones fundamentales que surgen del estudio de sistemas macroscópicos pero que son extrapolables a dimensiones moleculares. Una de ellas es la ecuación de Stokes para la fuerza viscosa f_η que toma la forma $f_\eta = 6.\pi.\eta.r.v$, donde r es el radio hidrodinámico o aparente de la partícula y v es la velocidad de desplazamiento en un medio cuya viscosidad es η.

La existencia de un gradiente de concentración implica un gradiente de potencial químico μ en la misma dirección.

Es importante recordar que el potencial químico y la concentración están relacionados vía la actividad de la especie, a saber

$$\mu_i = \mu_i^\Theta + RT \ln a_i \quad con \quad a_i = \gamma_i c_i \quad (\gamma_i = coeficiente\ de\ actividad)$$

En el caso de un gradiente se generado en la dirección z,

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial z} = RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial z} = RT\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial z} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial z}\right) = \frac{RT}{c_i}\left(\frac{\partial c_i}{\partial z} + c_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_i}\frac{\partial c_i}{\partial z}\right) = \frac{RT}{c_i}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right)\frac{\partial c_i}{\partial z}$$

A esta fuerza impulsora se le opone la fuerza viscosa f_η. En estado estacionario $\frac{\partial \mu_i}{\partial z} + f_\eta = 0$. De esta manera que $\frac{kT}{c_i}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right)\frac{\partial c_i}{\partial z} + 6\pi\eta\, r\, \mathrm{v}_i = 0$.

A la velocidad v_i se le denomina velocidad terminal o límite. Reordenando términos y definiendo el flujo difusional $J_D = c_i.v_i$, se obtiene $c_i\ \mathrm{v}_i = J_D = -\frac{kT}{6\pi\eta r}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right)\frac{\partial c_i}{\partial z}$,

$$J_D = -D\frac{\partial c_i}{\partial z} = -\frac{kT}{6\pi\eta\, r}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right)\frac{\partial c_i}{\partial z} \quad \Rightarrow \quad D = \frac{kT}{6\pi\eta\, r}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right).$$

La ecuación para D es general, pero cuando se aplica a los procesos de difusión en fase gaseosa, se puede aproximar a la expresión $D = \frac{kT}{6\pi\eta\, r}$.

3.6.3 Movimiento browniano

El movimiento browniano describe el carácter aleatorio del movimiento molecular. Este desplazamiento molecular puede caracterizarse por un parámetro temporal τ, que es del orden entre los picosegundos (10^{-12} s) a nanosegundos (10^{-9} s). Estos movimientos están correlacionados en el tiempo τ con un movimiento inicial arbitrariamente elegido.

Después de este tiempo, cada partícula inicia otra serie de movimientos no correlacionados con el proceso previamente elegido.

Existe una distribución de trayectorias que se caracteriza porque la probabilidad de un desplazamiento de longitud Δ es igual a la probabilidad de un desplazamiento de longitud –Δ (se considera entre Δ y Δ+dΔ).

Bajo estas condiciones, el promedio del cuadrado de estos desplazamientos y el coeficiente de difusión están relacionados por la expresión $D = \frac{<\Delta^2)}{2\tau}$.

Esta es la ecuación de Einstein-Schmoluchoski. La combinación de esta relación con la de Stokes-Einstein permite obtener $D = \frac{<\Delta^2>}{2\tau} = \frac{kT}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$.

3.7 Propiedades de transporte asociadas a los aerosoles

3.7.1 Aspectos generales

En la atmósfera hay presentes distintos tipos partículas líquidas o sólidas dispersas que se los agrupa bajo la designación de **aerosoles**. En función de sus dimensiones, estas partículas pueden permanecer en el aire durante varias horas, por lo que pueden influir en el clima ya sea dispersando y absorbiendo la radiación, o bien actuando como núcleos de condensación en los procesos de formación de nubes. Los aerosoles pueden modificar las propiedades ópticas y el tiempo de vida media de las nubes.

La presencia de aerosoles en la atmósfera favorece la persistencia de contaminantes que se distribuyen en la interfase aerosol-aire.

A su vez, la interacción aerosol-contaminante depende de las propiedades fisicoquímicas de ambos. Las interacciones con la superficie (adsorción) se analizarán más adelante.

Las velocidades de deposición de estas partículas pueden estar afectadas por distintos factores. Hay contribuciones húmedas y secas en el proceso de deposición y pueden ser distribuidos en regiones muy amplias. Cuanto mayor sea la retención del contaminante en el aerosol, mayor será este efecto. Las partículas más pesadas deberían sedimentar y depositarse sobre una superficie por acción de la gravedad. Por su parte, las más livianas podrían permanecer en la atmósfera, pudiendo agregarse a otras o ser arrastradas por la precipitación.

Los aerosoles son agentes activos en los procesos de transformación, de transporte y de eliminación (deposición) en la atmósfera. Poseen efectos que suelen ser adversos para la salud pública, visibilidad atmosférica, ecosistemas vulnerables, y su posible participación en procesos asociados al cambio climático.

Son sistemas de dos fases (partículas de líquido-aire o partículas de sólido-gas) con diámetros de pocos nanómetros hasta algunos micrones.

Pueden ser de origen natural y/o antrópico, por lo que pueden presentarse una amplia variedad de aerosoles. Los aerosoles naturales se originan a partir de partículas de partículas

de arena que son arrastrados por los vientos hacia la atmósfera. También pueden ser partículas de sal contenido en las gotas de agua de mar o por cenizas expulsadas a la atmósfera superior en las erupciones volcánicas. Podría resumirse lo siguiente:

- **Naturales,** cuyas fuentes principales:

  - ✓ *Océanos*

    La emisión de sales desde la superficie del mar es del orden de 10000 Ton anuales, pero sólo una fracción permanece en la atmósfera contribuyendo a este tipo de aerosoles. Debido a la distribución por la acción de los vientos, la distribución de los aerosoles oceánicos es difícil de estimar. En un contexto general, las nubes actúan de fuente y sumideros de aerosoles oceánicos. Asimismo, la concentración de sales disminuye rápidamente desde la costa hacia los continentes

  - ✓ *Desiertos*

Estos aerosoles se transportan a largas distancias de su origen y sobre los océanos. Las emisiones minerales son del mismo orden que las oceánicas. Recientemente, observaciones realizadas entre 2007 y 2013 en el proyecto CALIPSO (***C****loud*-***A****erosol* ***L****idar and* ***I****nfrared* ***P****athfinder* ***S****atellite* ***O****bservations,* http://www.nasa.gov/content/goddard) muestran que del orden de 182 millones de toneladas de polvo de arena del desierto del Sáhara son arrastradas por el viento en dirección oeste 27,7 $\times 10^6$ Ton recorren unos 4800 km hasta el Amazonas cumpliendo una función fertilizante muy importante al aportar fosfatos al suelo amazónico y unas 43×10^6 Ton siguen su recorrido hasta depositarse en el Mar del Caribe. De la masa de partículas arrastradas, 132×10^6 Ton se mantienen en el aire. Este fenómeno repone el fósforo que normalmente es arrastrado durante las inundaciones y las escorrentías, el desplazamiento de las minúsculas partículas de polvo se detecta desde el espacio (Fig. 3.22).

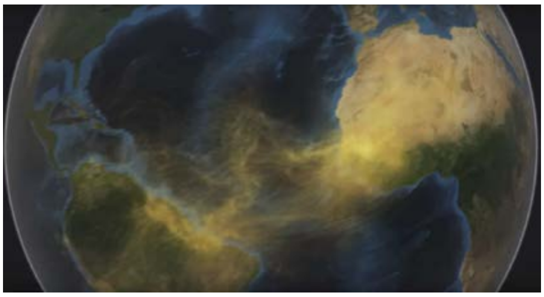


Fig. 3.22: Imagen de polvo de arena del Sáhara arrastrada por los vientos hacia el continente sudamericano. Estas observaciones fueron registradas en imágenes 3D empleando tecnología LIDAR montada en el satélite CALIPSO. Este instrumento envía pulsos de luz que se reflejan en las partículas y retornan al detector del satélite, diferenciando polvo de arena de otras presentes en la atmósfera (H. Yu, M. Chin, T. Yuan, H. Bian, L. A. Remer, J. M. Prospero, A. Omar, D. Winker, Y. Yang, Y. Zhang, Z. Zhang, C. Zhao, Geophysical Research Letters, 42 (2015) 1984-1991)

El instrumento LIDAR (Light Detection and Ranging o Laser Imaging Detection and Ranging) determina la distancia desde una fuente láser pulsada hasta una superficie midiendo el tiempo de retraso entre la emisión y la detección.

- ✓ *Volcanes* (fenómeno aperiódico), que proveen material particulado, particularmente silicatos con diferentes dimensiones, entre aproximadamente 0,1 µm hasta los 100 µm o mayores, así como emisiones gaseosas sulfurosas (Fig. 3.23).



Fig. 3.23: Erupción del volcán Santa Elena, EEUU. (Fuente http://www.livescience.com/12796-gallery-incredible-eruption-mount-st-helens.html. Credit: Austin Post, USGS-https://pixabay.com/es/mount-st-helens-erupción-volcánica)-

- ✓ *Biogénicos*

En esta categoría se incluyen al polen, esporas, fragmentos de plantas y animales, escama de piel, microbios desde los océanos, etc.

- **Antropogénicos**.

Las fuentes más relevantes están asociadas con los cultivos, el aumento de la biomasa, la actividad industrial y el transporte.

La concentración de aerosoles de este origen es directamente proporcional a la actividad industrial y la densidad de la población, siendo los territorios altamente poblados los que producen las mayores cantidades de aerosoles. En particular, esta producción es mucho mayor en aquellas regiones donde se quema carbón en grandes volúmenes. También se producen en el tratamiento de desechos sólidos urbanos.

Los aerosoles juegan un papel relevante en la dinámica de la atmósfera. Dispersan y absorben la luz solar, así como la radiación infrarroja en particular. La dispersión de la luz hacia el espacio exterior contribuye al enfriamiento de la atmósfera, afectando la distribución de energía térmica en la atmósfera. La formación de nubes y las lluvias están estrechamente relacionados con los aerosoles. Dado que la condensación de vapor no es un fenómeno espontáneo, requiriéndose núcleos de condensación como los que proveen los aerosoles y su presencia en la atmósfera es un mecanismo que incrementa la formación de gotas de agua y de hielo. Por este motivo potenciales alteraciones en los aerosoles pueden afectar las propiedades de las nubes.

Dependiendo de su tamaño, el tiempo de vida media de los aerosoles en la atmósfera varía considerablemente en las regiones inferiores de la atmósfera, diferenciándose de los gases de

efecto invernadero. Los aerosoles son arrastrados por las lluvias, siendo las mismas uno de los factores que limitan el tiempo medio de residencia de los aerosoles en la atmósfera.

Las dimensiones de los aerosoles oscilan entre las dimensiones de las 2 nm (20 Å) (*nanopartículas*) hasta cientos de micrómetros. Por otro lado su forma no es uniforme, aunque se puede definir un diámetro aerodinámico equivalente para describir sus dimensiones.

Estas partículas pueden clasificarse en gruesas, finas y muy finas. Las partículas gruesas (mayores a 2,5 μm) pueden provenir del polen, cenizas volantes, polvo ambiental, carbón, actividades agrícolas, generados en procesos mecánicos o por acumulación de partículas más pequeñas. Las partículas finas (menores a 2,5 μm) se originan en los escapes de los vehículos, combustión, humos y polvo metalúrgico, humo de cigarrillo, etc. Las partículas muy finas tienen dimensiones menores a 1 μm. En la atmósfera se pueden hallar partículas generadas por procesos secundarios resultantes de transformaciones químicas y físicas en su seno.

Las partículas finas en la atmósfera se caracterizan por poseer tiempos de vida media del orden de días u aún semanas lo que permite que estas se dispersen de forma más uniformes que oscilan entre cientos a miles de kilómetros. Las partículas finas no aglutinan fácilmente por lo que sus dimensiones no superan 1μm.

Por su parte, las partículas gruesas (dimensiones mayores a 2,5 μm), por su propio peso, tienen un tiempo medio de residencia en la atmósfera comprendido entre los pocos minutos a las varias horas. La acción de los vientos pueden desplazarlas distancias de pocos kilómetros, menores a 10 km. Estas partículas gruesas están constituidas por partículas de arena arrastradas por los vientos, océano, volcanes, plantes combustibles fósiles, incluyendo la que se origina en la erosión de las llantas de vehículos en las regiones urbanas (cuyas dimensiones son del orden de 2,5 μm).

Es interesante comparar los tiempos requeridos para partículas de distinto tamaño para desplazarse en caída por sedimentación. Así, una partícula de 0,02 μ puede permanecer unos 220 años, una de 0,1 μm puede requerir unos 35 años para sedimentar, una de 1 μm tardar 1 año, las de 10 μm unos 4 días, las de 5000 μm unos 2 minutos.

La correlación cualitativa entre el tiempo de sedimentación y el diámetro aparente de la partícula (D_p) se muestra en la Fig.3.24.

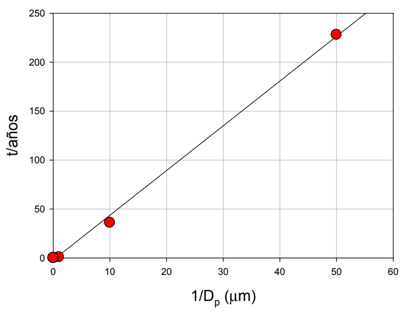


Fig. 3.24: Correlación entre el tiempo de sedimentación y el diámetro del aerosol

En la atmosfera, los aerosoles constituyen mezclas complejas por lo que la descripción en términos de su tamaño es muy importante. La nomenclatura PM (sigla de material particulado

en inglés Particulate Matter) es empleada para caracterizar a las partículas en función de sus dimensiones. Así, PM_{10} indicará aerosoles compuestos por partículas con diámetro equivalente menores a los 10 μm, $PM_{2,5}$ cuando estas son menores a 2,5 μm, etc. En promedio, las dimensiones de las partículas de aerosoles pueden oscilar entre 0,005 y 100 μm.

Bajo la designación PM_1 se incluyen a todas las partículas cuyos tamaños son menores a 1 μm, lo que permite introducir los términos de partículas *submicrométricas* para este grupo y *supermicrométricas* para de dimensiones mayores a 1 μm. La concentración de aerosoles puede expresar en unidades de gramos de partículas por unidad de volumen ($mg.m^{-3}$ o $\mu g.m^{-3}$). También, aunque con menor frecuencia, se puede expresar en partículas por unidad de volumen. En las Tablas 3.6 y 3.7 se listan valores asociados con aerosoles presentes en la atmósfera.

Tabla 3.6: Concentración *c* en $\mu g.m^{-3}$ y distribución de tamaño de partículas en μm en distintas tipos de regiones

Área	c	D_p
urbana	> 100	0,03
rural	30-50	0,07
Marina	> 10	0,16

Table 3.7 Propiedades de aerosoles atmosféricos

Tipo	Tamaño μm	Área m^2/m^3	Contenido de agua m^3/m^3 de aire	Tiempo de vida media
aerosoles	10^{-2}-10	$1{\cdot}10^{-3}$	10^{-11}-10^{-12}	4-7 días
Gotas en neblinas	1-10	$1{\cdot}10^{-4}$	$5{\cdot}10^{-8}$-$5{\cdot}10^{-7}$	4 horas
Gotas en nubes	10-100	- 0,2	10^{-7}-10^{-6}	7 horas
Gotas de lluvia	10^2-10^3	$5{\cdot}10^{-4}$		3-15 min

3.7.2 Fenómenos de transporte en Aerosoles – camino libre medio – difusión

Para el estudio de la dinámica de aerosoles se puede trabajar considerando una partícula suspendida en un fluido.

Es necesario caracterizar el tamaño de la partícula para poder describir los procesos de transporte (transferencia de cantidad de movimiento, masa y energía).

Debe considerarse la fuerza de arrastre de la partícula por el fluido y la que resulta del bombardeo constante de las moléculas del fluido.

Un aspecto relacionado con las dimensiones de las partículas está asociado al fluido (aire, por ejemplo) y a la partícula.

A nivel microscópico, las moléculas del fluido se mueven prácticamente en línea recta hasta que chocan entre sí, experimentando un cambio en la dirección de sus trayectorias. Esta distancia promedio la denominamos su camino libre medio.

Un parámetro importante para distinguir estas situaciones el número de Knudsen (Kn).

$$\mathrm{Kn} = \frac{2\lambda}{D_p} = \frac{\lambda}{R_p}$$

Consideremos la situación en aire cuya viscosidad η=1,8·10^{-5} kg m^{-1} s^{-1}. El camino libre medio de las moléculas de aire vale λ=0,065 µm a 298 K y 1 atm de presión. Dependiendo de las dimensiones de la partícula (R_p=½D_p) suspendida en el medio se pueden distinguir tres casos.

Caso 1: Imaginemos una partícula cuyo $D_p \approx$ 0,2 µm. es mucho mayor que el camino libre medio (λ) de las moléculas del fluido. Kn < 0,065/0,1=0,65 <1

En este caso, ***la partícula se puede considerar en un medio continuo al cual se le pueden aplicar las ecuaciones de la mecánica del continuo***.

Caso 2: Las dimensiones de la partícula son mucho menores que el camino libre medio en cuyo caso el sistema presenta carácter discreto o molecular.

Diámetro de la partícula menor que 0,01 µm

Kn > 0,065/0,01 =6,5

En estas condiciones las propiedades de transporte se pueden estudiar con ayuda de la teoría cinética de los gases.

Caso 3: 0,01 < 2R_p/µm <0,2. Se pueden usar expresiones que combinan los casos 1 y 2.

En la Fig 3.25 se esquematiza estas tres situaciones.

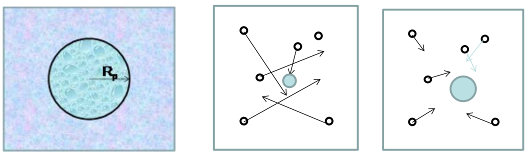


Fig 3.25: λ << R_p que corresponde a un modelo continuo donde Kn <<1, Caso 2: λ > R_p. Modelo discreto. Aplicación de la teoría cinética de los gases, Kn >>1, Caso 3 $\lambda \approx R_p$ y Kn ~1

Como el camino libre medio cambia con la altura de la atmósfera, es posible pasar de un régimen descrito por el caso 1 a otro descrito por el caso 2.

3.7.3 Aerosoles y la ley de Stokes

Supongamos que la partícula de aerosol se mueve en un fluido viscoso con una velocidad v.

Aparecerá una fuerza viscosa $F_\eta = 6\pi\eta R_p v$ *(ley de Stokes)* (R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot.—Transport Phenomena, 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc. 2002). La ley de Stokes vale para números de Reynolds Re<0,1;

$$\mathrm{Re} = \frac{D_p \cdot v \cdot \delta}{\eta}$$

Para Re=1, esta expresión predice una fuerza que es menor en un 10-13% respecto de la experimental, por lo que debe corregirse introduciendo el coeficiente de arrastre **f** de resistencia fluido dinámica o de fricción,

Re = fuerzas de inercia (F)/fuerza viscosa (F_η) (presentes en el flujo). Luego, Re <<1 si F_η >> F.

Esta fuerza debe corregirse introduciendo el coeficiente de arrastre o de fricción ***f***. Este coeficiente es función del número de Reynolds,

Si en la ley de Stokes se introduce la densidad y nuevamente el diámetro de la partícula (Re<0.1),

$$F_\eta = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_p \cdot v \cdot \frac{\rho}{\rho} \cdot \frac{2R_p}{2R_p} \frac{v}{v} = \frac{1}{2} \pi \cdot R_p^2 \cdot \rho \cdot v^2 \, \frac{24}{\mathrm{Re}}$$

El factor $\pi \cdot R_p^2$ puede pensarse como la sección transversal de la partícula en un plano en la dirección del flujo del fluido.

El término 24/Re es el coeficiente de arrastre ***f*** en condiciones de flujo reptante (Re<0.1).

Para una partícula esférica en términos de su diámetro D_p

$$F_\eta = \frac{1}{8} \pi \cdot D_p^2 \cdot \rho \cdot v^2 \cdot f$$

Comportamiento del factor f en función del número de Reynolds.

Tomando f=24/Re, la ley de Stokes se escribe

$$F_\eta = 3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_p \cdot v$$

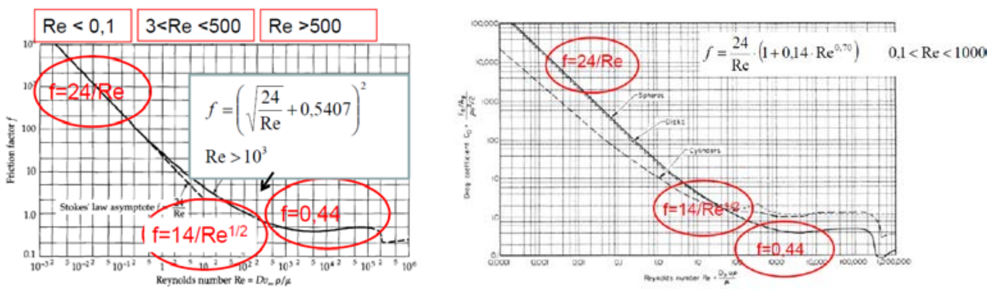


Fig. 3.26: Factor de arrastre f para distintos tipos de partículas

$$F_\eta = \frac{1}{8} \pi \cdot D_p^2 \cdot \rho \cdot v^2 \cdot f \quad \text{y} \quad F_\eta = 3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_p \cdot v$$

✓ **Aerosoles y ley de Stokes en condiciones con Kn~1** (caso 3)

Si $D_p \approx \lambda$, la fuerza F_η es menor que la predicha por la ley de Stokes. En esta situación se debe introducir el factor de corrección de deslizamiento C_c (llamado también factor de corrección de Cunningham). Este factor da cuenta del carácter discreto sobre el arrastre de partículas pequeñas. En consecuencia Cc es un factor de corrección que permite predecir la fuerza de arrastre de partículas que se mueven en un fluido con valores de Kn comprendido

entre el caso 1 y el caso 2. Este factor corrige la fuerza f_η dividiendo el coeficiente de arrastre por C_c. E. Cunningham introdujo este factor que toma la forma general

$$C_c = 1 + \frac{2 \cdot \lambda}{D_p}\left[A_1 + A_2 \cdot \exp\left(-A_3 \frac{D_p}{\lambda}\right)\right]$$

Los coeficientes A_1, A_2 y A_3 se deben determinar experimentalmente.

Para el caso del aire los valores determinados son los siguientes: A_1 = 1.257; A_2 = 0.400 y A_3 = 0.55.

C_c es significativo para partículas de diámetros D_p < 10 μm. En consecuencia la fuerza Fη se expresa como $F_\eta = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p \cdot v}{C_c}$ con $C_c = 1 + \frac{2 \cdot \lambda}{D_p}\left[1{,}257 + 0{,}4 \cdot \exp\left(-\frac{1{,}1 \cdot D_p}{2 \cdot \lambda}\right)\right]$

Este factor no se tiene en cuenta para D_p > 10 μm. En la Tabla 3.8 se listan valores estimados de números de Reynolds (Re) como función del diámetro de la partícula (supuesa esférica).

Tabla 3.8: Correlación entre el diámetro de las partículas y el número de Reynolds en aire

Re	D_p/μm	Re	D_p/μm	Re	D_p/μm	Re	D_p/μm
9.00X10^{-13}	1.00X10^{-3}	3.00X10^{-8}	0.15	3.00X10^{-4}	4	10	165
3.00X10^{-12}	1.80X10^{-3}	1.00X10^{-7}	0.25	1.00X10^{-3}	6.2	30	270
1.00X10^{-11}	3.20X10^{-3}	3.00X10^{-7}	0.38	3.00X10^{-3}	8.9	100	490
3.00X10^{-11}	6.00X10^{-3}	1.00X10^{-6}	0.6	0.01	14.1	300	850
1.00X10^{-10}	0.01	3.00X10^{-6}	0.85	0.03	20	1000	1800
3.00X10^{-10}	0.018	4.00X10^{-6}	1	0.1	29	3000	3200
1.00X10^{-9}	0.032	1.00X10^{-5}	1.45	0.3	41.5	10000	7300
3.00X10^{-9}	0.052	3.00X10^{-5}	1.8	1	62	30000	17000
1.00X10^{-8}	0.1	1.00X10^{-4}	2.95	3	100	50000	22000

En la Fig. 3.9 se representan en escala doble logarítmica los valores de la Tabla 3.8.

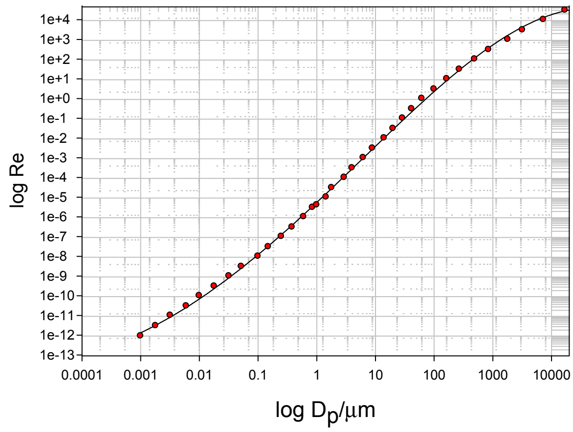


Fig. 3.9: Correlación el log Re y el log D_p. Los valares de Re fueron estimados de la literatura (Fuente: David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Versión 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton).

La correlación hallada satisface la relación empírica

$\log Re = -5.27 + 2.786\times Z + 0.103\times Z^2 - 0.0392\times Z^3 - 2.98 \times 10^{-3} Z^4$

con Z=log D_p/nm, $r^2 = 0.9995$.

El factor C_c está incluido en este diagrama hasta 10 μm.

De otras fuentes bibliográficas pueden obtenerse otra familia de valores típicos del número de Reynolds para partículas de aerosoles con velocidades límite a 298 K en aire. Estos se listan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Correlación de radios aparentes de partículas de aerosoles y el número de Reynolds.

D_p/μm	0,1	1	10	20	60	100	300
Re	7×10^{-9}	$2,8\times10^{-6}$	$2,5\times10^{-3}$	0,02	0,4	3	20

En la Tabla 3.10 se presentan valores del factor C_c para partículas esféricas en aire a 298 K y 1 atm.

Valores del factor C_c para partículas esfércias en aire a 298 K y 1 atm

Tabla 3.10: Correlación entre el coeficiente Cc y el diámetro aparente de las partículas

D_p/μm	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
C_c	216	108	43,6	22,2	11,4	4,95	2,85	1,865
D_p/μm	0,5	1,0	2,0	5,0	10.0	20,0	50.	100,0
C_c	1,326	1.016	1.082	1,032	1,016	1,008	1,003	1,0016

✓ **Sedimentación gravitacional de aerosoles**

Cuando sobre una partícula actúan fuerzas externas, tal como la gravedad, la fuerza de arrastre depende de la diferencia de velocidades entre la partícula (v) y la del fluido (u). La velocidad de las partículas difiere de v_0, aplicable en estado estacionario.

Si la partícula tiene una masa m_p, la ecuación de movimiento es, para Re<0,1:

$$m_p \frac{dv}{dt} = \sum_k F_k = m_p g + \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p}{C_c}(u - v)$$

Introduciendo el tiempo de relajación $\tau = \frac{m_p \cdot C_c}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p}$ se obtiene $\tau \frac{dv}{dt} = \tau \cdot g + (u - v)$.

Para un fluido en reposo, u=0, y definiendo la componente de velocidad en la dirección *z*,

$\tau \frac{d\overrightarrow{v_z}}{dt} = \tau \cdot g - v_z$. Integrando, $v_t = \frac{m_p \cdot C_c \cdot g}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p}$

En la Tabla 3.10 se listan tiempos teóricos para alcanzar velocidad de sedimentación en aires para partículas de distintos diámetros.

Tabla 3.10: Tiempos característicos para alcanzar la velocidad de sedimentación

D_p/μm	0,05	0,1	0,5	1,00	5,00	10,0	50,0
τ/s	$4{,}0\times10^{-8}$	$9{,}2\times10^{-8}$	$1{,}0\times10^{-6}$	$3{,}6\times10^{-6}$	$7{,}9\times10^{-5}$	$3{,}14\times10^{-4}$	$7{,}7\times10^{-3}$

En el caso de partículas esféricas cuya densidad es ρ_p en un medio de densidad ρ, la masa de la partícula será $m_p = \frac{1}{6}\pi \cdot D_p^3 \cdot (\rho_p - \rho)$. Si se aproxima $\rho_p - \rho \approx \rho_p$ y la masa m_p se reemplazan en $v_t = \frac{m_p \cdot C_c \cdot g}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p}$, se obtiene

$$v_t = \frac{1}{18} \frac{\rho_p \cdot C_c \cdot g}{\eta} D_p^2 .$$

Esta relación indica que la velocidad límite es muy baja para partículas de diámetros pequeños:

- Para partículas de D_p <0,1, se puede estimar que v_t < 1 cm.h^{-1}
- Para partículas de Dp ≥ D_p > 10 μm, se estima que v_t > 10 m.h^{-1}

Se observa que el tiempo de residencia disminuye en estos casos.

En la siguiente tabla se muestran valores de la velocidad límite calculadas con la ecuación $v_t = \frac{1}{18} \frac{\rho_p \cdot C_c \cdot g}{\eta} D_p^2$, para distintos valores de D_p y C_c(Tabla 3.11).

Tabla 3.11: Velocidad terminal límite calculadas

$D_p/\mu m$	C_c	$V_t/cm.s^{-1}$	$V_t/cm.h^{-1}$	$D_p/\mu m$	C_c	$V_t/cm.s^{-1}$	$V_t/cm.h^{-1}$
0.1	2.8572	$8.64x10^{-7}$	0.3111	60	1.0027	0.1092	$3.9x10^{4}$
0.2	1.8649	$2.26x10^{-6}$	0.8123	100	1.0016	0.303	$10.9x10^{4}$
1	1.1634	$3.52x10^{-5}$	12.7	300	1.0005	2.7	$98.1x10^{5}$
2	1.0817	$1.31x10^{-4}$	47.1	500	1.0003	7.6	$27.2x10^{6}$
5	1.0327	$7.81x10^{-4}$	281.1	1000	1.0002	30.3	$108x10^{7}$
10	1.0163	$3.07x10^{-3}$	1106.7	1500	1.0001	68.1	$245x10^{8}$
20	1.0082	0.0122	4391.1	2000	1.0001	121.0	$436x10^{8}$
50	1.0033	0.0759	27311.2	3000	1.0001	272.2	$980.0x10^{8}$

El comportamiento de v_t vs D_p se muestra en la siguiente Fig. 3.10,

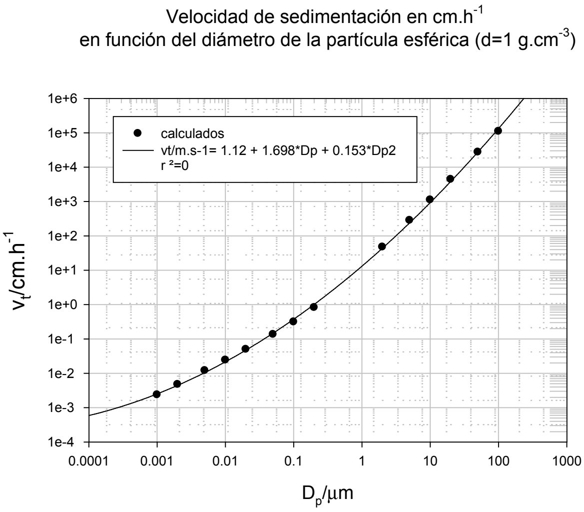


Fig. 3.10: Velocidad terminal como función del diámetro aparente de la partícula (r^2=0,9995)

✓ **Sedimentación gravitacional de aerosoles con <u>D_p>20µm</u>**

Para partículas de este diámetro, la ley de Stokes no es aplicable

Recordando la ecuación de movimiento en la dirección z,

$$m_p \frac{dv_z}{dt} = m_p g - \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p}{C_c} v_z$$

Para partículas de tamaño superior a 20 µm se debe introducir el coeficiente de arrastre (ver Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th Ed, Section 6.52, Eq. 6.233).

$$f = \frac{24}{\mathrm{Re}}\left(1 + 0{,}14 \times \mathrm{Re}^{0{,}14}\right)$$

Esta ecuación es válida para valores intermedios del número de Reynolds, 0,1 < Re < 1000

con $\mathrm{Re} = \frac{D_p \cdot v_z \cdot \rho}{\eta}$

En estado estacionario, identificando v_z como v_t y recordando que

$$m_p \frac{dv_z}{dt} = m_p g - \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot 8 \mathrm{Re} \cdot D_p}{C_c \cdot 8 \mathrm{Re}} v_z = m_p g - \frac{\pi}{8} \frac{f}{C_c \cdot} \rho \cdot D_p^2 v_z^2$$

Estimando, $m_p = \frac{1}{6} \pi \cdot D_p^3 \cdot \rho_p$

Así, para la velocidad límite ve obtiene

$$v_t = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot D_p \cdot C_c \cdot \rho_p}{3 \cdot f \cdot \rho}}$$

Problema

Evaluar la velocidad de sedimentación de una partícula de 200 μm de diámetro en aire a 298 K. Considere la densidad de la partícula ρ_p= 1g.cm^{-3}. Compare el valor con el correspondiente a la ley de Stokes. Las velocidades terminales se indicarán como v_S y v_t. Entonces

$$v_t = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot D_p \cdot C_c \cdot \delta_p}{3 \cdot f \cdot \delta}} \quad \text{y} \quad v_{t,S} = \frac{1}{18} \frac{\rho_p \cdot C_c \cdot g}{\eta} D_p^2$$

Elevando el cuadrado v_t, y dividiendo v_t^2 por $v_{t,S}$, se obtiene

$$\frac{v_t^2}{v_{t,S}} = \frac{24}{C_c} \frac{\eta}{\rho \cdot D_p} \quad \Rightarrow \quad \frac{v_t}{v_{t,S}} = \frac{24}{C_c} \frac{\eta}{\rho \cdot v_t \cdot D_p}$$

Introduciendo el número de Reynolds $\mathrm{Re} = \frac{D_p \cdot v_t \cdot \rho}{\eta}$ se obtiene $\frac{v_t}{v_{t,S}} = \frac{24}{\mathrm{Re}} \frac{1}{C_c}$. El número de Reynolds para este tipo de casos es Re≈10 y C_D≈2,6. Luego, con estos valores, $\frac{v_t}{v_{t,S}} = \frac{24}{10} \frac{1}{4.3} = 0{,}55 \approx 0{,}6$.

Este cociente muestra que para este tipo de partículas la ecuación de Stokes sobreestima la velocidad de sedimentación terminal en un 60% aproximadamente (de 120 cm.s^{-1} al valor de 70 cm.s^{-1}).

Otro planteo para evaluar v_t se describa en el texto de R. C. Flagan & J. H. Seinfeld, *Fundamentals of Air Pollution Engineering, Prentice-Hall,* Englewood Cliffs, NJ, 1988.

Recordemos que $v_t = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot D_p \cdot C_c \cdot \rho_p}{3 \cdot f \cdot \rho}}$. Escribamos el siguiente producto

$f\,\mathrm{Re}^2 = C_c \left(\frac{D_p \cdot v_t \cdot \rho}{\eta} \right)^2$ e introduciendo v_t en esta relación tendremos la siguiente relación

$$f\,\mathrm{Re}^2 = \frac{4 \cdot g \cdot D_p^3 \cdot C_c \cdot \rho_p \cdot \rho}{3 \cdot \eta^2}$$

El término de la derecha se puede representar como función del número de Reynolds, tal como se muestra en la Fig. 3.11 para partículas esféricas.

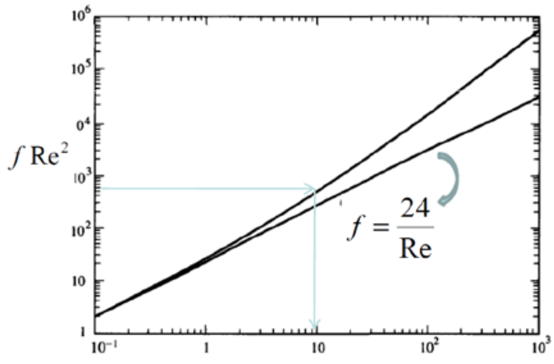


Fig. 3.11: Comportamiento de las correlaciones entre f.Re^2 en función del número de Reynolds (Fuente: R. Flagan & J. Seinfeld, *Fundamentals of Air Pollution Engineering, Prentice-Hall,* Englewood Cliffs, NJ, 1988)

Se calcula este factor y se representa como función del número de Reynolds, evaluado por vía independiente. Para el caso de interés se f·Re^2 se determina el número de Reynolds que corresponde y la velocidad terminal se calcula como $v_t = \frac{\eta \cdot \mathrm{Re}}{\rho \cdot D_p}$

El cálculo de f.R$_e$^{2} se realiza empleando la información suministrada.

$$f\,\mathrm{Re}^2 = \frac{4 \cdot g \cdot D_p^3 \cdot C_c \cdot \rho_p \cdot \rho}{3 \cdot \eta^2} = \frac{4 \cdot 9{,}80 \cdot (200 \times 10^{-6})^3 \cdot 1 \times 10^3 \cdot 1{,}18}{3 \cdot (1.8 \times 10^{-5})^2} = 381$$

Con este valor se entra en el gráfico de ***f***·Re^2 (Fig. 3.11) y se obtiene un valor estimado para Re≈10. Luego

$$v_t = \frac{\eta \cdot \mathrm{Re}}{\rho \cdot D_p} = \frac{1{,}8 \times 10^{-5} \cdot 10}{1{,}18 \cdot 200 \times 10^{-6}} = 0{,}75\ m \cdot s^{-1} = 75\ cm \cdot s^{-1}$$

A partir de la ecuación de Stokes

$$v_{t,S} = \frac{1}{18} \frac{\rho_p \cdot C_c \cdot g}{\eta} D_p^2 = \frac{1}{18} \frac{1 \times 10^3 \cdot 1 \cdot 9{,}80}{1{,}8 \times 10^{-5}} (200 \times 10^{-6})^2 = 1{,}21 m \cdot s^{-1} = 121 cm \cdot s^{-1}$$

Se verifica que la ley de Stokes sobreestima el valor de v_t para D_p grandes en aproximadamente un 61%.

✓ **Movimiento browniano de aerosoles**

El movimiento browniano surge del bombardeo continuo de las moléculas del fluido sobre la partícula en cuestión.

Consideremos una partícula en aire bajo la acción de la gravedad. La partícula puede alcanzar la velocidad límite que depende de su diámetro y del coeficiente de viscosidad del aire.

Se dan distintas situaciones en función del diámetro aerodinámico D_p.

Caso 1.- $D_p \geq 1$ μm, los efectos originados en el movimiento browniano no serán relevantes, siendo importantes las fuerzas de arrastre y la gravedad como hemos visto.

Caso 2.- D_p del orden de 10^{-9} m (1 nm), su movimiento presentará el efecto del movimiento browniano

La ecuación de movimiento que combina el efecto de la fuerza de arrastre macroscópica con el microscópico (movimiento browniano) toma la forma

$$m_p \frac{dv}{dt} = \sum_k F_k = m_p a - \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p}{C_c} v$$

Donde reemplazamos g por la aceleración **a** de carácter aleatorio asociada con movimiento browniano (las moléculas que colisionan con la partícula ejercen una fuerza que no conocemos y que es de naturaleza aleatoria).

Definamos el tiempo de relajación τ como $\tau = \frac{C_c \cdot m_p}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p}$. Luego, $\frac{dv}{dt} = a - \frac{1}{\tau} v$.

Esta ecuación puede trabajarse de la siguiente manera, multiplicándola por el vector posición **r** se obtiene $r \bullet \frac{dv}{dt} = r \bullet a - \frac{1}{\tau} r \bullet v$. Si se promedia para todas las direcciones en las que la partícula se desplaza aleatoriamente $\langle r \bullet \frac{dv}{dt} \rangle = \langle r \bullet a \rangle - \frac{1}{\tau} \langle r \bullet v \rangle$. Por el carácter aleatorio del movimiento, $\langle r \bullet a \rangle = 0$. De esta forma, $\langle r \bullet \frac{dv}{dt} \rangle = -\frac{1}{\tau} \langle r \bullet v \rangle$.

Recordando que $\frac{d}{dt} \langle r \bullet v \rangle = \langle \frac{dr}{dt} \bullet v \rangle + \langle r \bullet \frac{dv}{dt} \rangle = \langle v \bullet v \rangle + \langle r \bullet \frac{dv}{dt} \rangle = \langle v^2 \rangle + \langle r \bullet \frac{dv}{dt} \rangle$

Entonces $\frac{d}{dt} \langle r \bullet v \rangle = \langle v^2 \rangle - \frac{1}{\tau} \langle r \bullet v \rangle$. Como $\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle$ y recordando el principio de equipartición de la energía según el cual, $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$, se tendrá después de la integración del siguiente tipo de ecuación: du=w-u/τ (donde u = <r•v> y w=3.kT.τ/m_p,

$\langle r \bullet v \rangle = \frac{3 \cdot kT}{m_p} \tau + c \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$. Por otro lado, $\langle r \bullet v \rangle = \langle r \bullet \frac{dr}{dt} \rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle$, lo que conduce a, $\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle = \frac{3 \cdot kT}{m_p} \tau + c \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$. Si el parámetro temporal τ << t, esta expresión se puede reescribir como $\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle = \frac{3 \cdot kT}{m_p} \tau$. Después de integrar, $\langle r^2 \rangle = \frac{6 \cdot kT}{m_p} \tau \cdot t$.

Reemplazando el tiempo de relajación τ, se obtiene la ecuación $\langle r^2 \rangle = \frac{2 \cdot kT \cdot C_s}{\pi \cdot \eta \cdot D_p} t$.

Considerando que el movimiento es isotrópico se debe verificar que

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 + y^2 + z^2 >= 3 \langle x^2 \rangle = 3 \langle y^2 \rangle = 3 \langle z^2 \rangle$$

Por lo tanto, en una dirección se cumple $\langle x^2 \rangle = \dfrac{2 \cdot kT \cdot C_c}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p} t$. Esta ecuación puede compararse con la deducida por Einstein para el movimiento Browniano si se identifica el coeficiente de difusión como D= <x²>/2×t. Luego, $D = \dfrac{kT \cdot C_c}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p}$. Esta ecuación contiene la información sobre el efecto del tamaño de la partícula de aerosol sobre el coeficiente de difusión. En el régimen donde $D_p >> \lambda_{aire}$, donde sabemos que $C_c \approx 1$ se debería cumplir $D \propto \dfrac{1}{D_p}$. *En este régimen, las partículas difunden más lentamente*.

Por el otro lado, donde $D_p << \lambda_{aire}$, debe introducirse el coeficiente $C_s = 1 + 1{,}657 \dfrac{2 \cdot \lambda}{D_p} \approx 1{,}657 \dfrac{2 \cdot \lambda}{D_p}$. Luego, $D \approx 1{,}657 \dfrac{2 \cdot \lambda \cdot kT}{3 \cdot \pi \cdot D_p^2}$. En consecuencia, $D \approx \dfrac{1}{D_p^2}$.

(Ver Fig. 3.12).

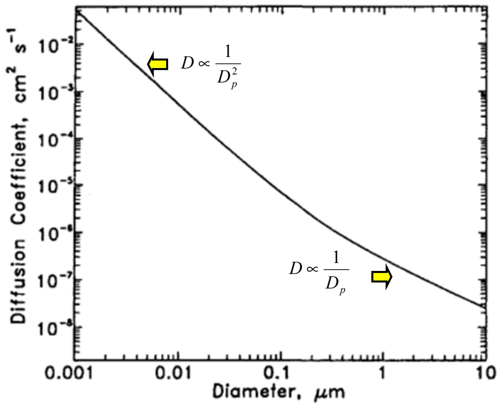


Fig. 3.12: Comportamiento del coeficiente de difusión con el diámetro del aerosol.

Movimiento browniano de aerosoles y velocidad de sedimentación gravitacional

Deben compararse las distancias recorridas por las partículas como consecuencia de cada proceso, evaluadas separadamente en la unidad de tiempo. Estas distancias dependen del diámetro de las partículas tal como se indica en la Tabla 3.12,

Tabla 3.12: Distancias recorridas comparando la difusión browniana y sedimentación gravitacional

D_p/µm	Distancia recorrida en µm por segundo por difusión browniana	Distancia recorrida en µm por segundo por gravedad
1	4	200
0,1	20	4

La importancia relativa de la difusión browniana y la sedimentación gravitacional se estima a partir de la cantidad total de partículas depositadas sobre una superficie horizontal por cada proceso en el mismo período de tiempo.

Algunos resultados se muestran en la siguiente Tabla 3.13, donde se supone que el aire se halla en estado de reposo.

Tabla 3.13: Relación entre la difusión browniana y sedimentación gravitacional

Densidad de partículas por cm^2 cada 100 s (concentración: 1 partícula/cm^3)			
Dp/µm	Difusión browniana Nro de partículas/cm^2	Sedimentación Nro de partíclas/cm^2	Difusión/sedimentación
0,001	2,5	$6,5\times10^{-5}$	$3,8\times10^{4}$
0,01	0,26	$6,7\times10^{-4}$	390
0,1	$2,9\times10^{-2}$	$8,5\times10^{-3}$	3,4
1	$5,9\times10^{-3}$	0,35	$1,7\times10^{-2}$
10	$1,7\times10^{-3}$	31	$5,5\times10^{-5}$
100	$5,5\times10^{-4}$	2500	$2,2\times10^{-7}$

En la Fig. 3.13 se muestran los procesos relacionados con la difusión browniana y la sedimentación gravitacional.

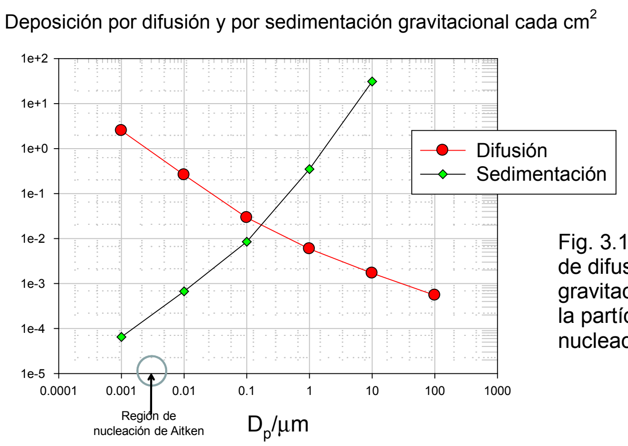
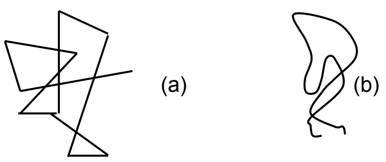


Fig. 3.12: Representación de los procesos de difusión browniana y la sedimentación gravitacional como función del diámetro de la partícula. Se señala la región de nucleación de Aitken.

✓ **Camino libre medio de aerosoles**

Los aerosoles experimentan desplazamientos en la fase gaseosa.

Las trayectorias de una molécula en la fase gaseosa (caso a) difieren de las partículas de aerosol (caso b) de 1 µm de diámetro. Las flechas sugieren los caminos libres de esta partícula,



Este comportamiento de estas trayectorias se debe atribuir a la mayor masa de la partícula de aerosol. Las trayectorias y velocidad cambian poco en una colisión con las moléculas del medio. Estos cambios serán apreciables después de un número importante de colisiones.

La velocidad media de la partícula de aerosol, coeficiente de difusión y su camino libre medio de origen browniano

$$\langle v_p \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot kT}{\pi \cdot m_p}} \qquad D = \frac{1}{2}\lambda_p \cdot \langle v_p \rangle = \frac{kT \cdot C_c}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_p} \Rightarrow \langle \lambda_p \rangle = \frac{C_c}{6 \cdot \mu}\sqrt{\frac{\rho \cdot kT \cdot D_p}{3}}$$

Algunos valores asociados con el movimiento browniano para distintos diámetros D_p se listan en la Tabla 3.14, donde se aprecia el diámetro de la partícula sobre el coeficiente de difusión.

Tabla 3.14: Parámetros característicos asociados con el movimiento browniano

D_p/μm	D/cm^2·S	τ/s	λ_p/μm
0,002	1,28×10^{-2}	1,33×10^{-9}	6,59×10^{-2}
0,04	3,59×10^{-5}	2,98×10^{-8}	1,64×10^{-2}
0,1	6,86×10^{-6}	9,20×10^{-8}	1,24×10^{-2}
1	2,74×10^{-7}	3,60×10^{-6}	1,53×10^{-2}
10	2,38×10^{-8}	3,14×10^{-4}	4,32×10^{-2}
20	1,38×10^{-8}	1,23×10^{-3}	6,08×10^{-2}

CAPÍTULO 4
La atmósfera como un reactor

4.1 Introducción: Composición de la atmósfera

Cómo se describiera previamente, la composición de la atmósfera presenta un perfil relativamente constante cuando se le observa desde distintos ángulos.

En la Tabla 4.1 se describe la composición de la atmósfera (expresada en porcentaje volumen cada 100 mL de muestra gaseosa) hasta unos 100 km de altura. La Tabla 4.1 consta de dos partes, la correspondiente a los gases de composición estable y la de los gases cuya composición es variable.

Tabla 4.1: Composición fija y variable de una atmósfera por debajo de los 100 km de altura

	Gases presentes en una atmósfera normal							Gases de composición variable en la atmósfera			
Gas	N_2	O_2	Ar	Ne	He	Kr	Xe	$H_2O(v)$	CO_2	CH_4	O_3
%v/v	78,08	20,93	0,93	$1,5\times10^{-3}$	0,0005	$1,5\times10^{-3}$	5×10^{-5}	1×10^{-5} a 4,0	0,0375	1×10^{-4}	3×10^{-6} a 1×10^{-3}

La atmósfera como un reactor. Procesos químicos y fotoquímicos en la atmósfera

La atmósfera constituye un reactor donde tienen lugar una serie de procesos físicos y químicos, en la que la radiación solar juega un papel importante. Como se describiera en el Capítulo 2, el sol puede ser visto como un cuerpo negro que presenta un máximo de la emisión alrededor de 5770 K, pero que la cantidad de energía que llega a la atmósfera es atenuada a consecuencia de procesos químicos y fisicoquímicos. En particular, el conocido ciclo del ozono constituye un mecanismo eficiente para filtrar la radiación de la región UV<320 nm impidiendo que la misma alcance la superficie terrestre.

En la atmósfera se generan una serie de radicales muy reactivos, entre los cuales juegan un papel relevante es el radical hidroxilo ($HO^\bullet$), aunque no es la única especie, ya que deberían considerarse otros radicales como el óxido nítrico (NO).

El papel del $HO^\bullet$ ha sido esencial desde los orígenes de la atmósfera terrestre hasta su situación actual.

Se postula que la composición de la atmósfera primigenia debió contener con alta probabilidad H_2 y He. Pero la gravedad no era suficiente para retenerlos, por lo que estos gases difundieron al espacio interestelar. Lo mismo pudo ocurrir con otros gases más pesados. Además, los vientos solares debieron arrastrar esta atmósfera como se supone que ha ocurrido en otros planetas vecinos. La generación del campo magnético y del cinturón de Van Allen fue un paso importante, pues el viento de partículas solares no alcanzaba la superficie y en consecuencia los gases más pesados tenían menos chances de ser arrastrados al espacio. La formación de la costra terrestre tuvo lugar cuando la Tierra se enfrió lo suficiente ($\cong 4{,}4\times10^9$ años atrás) y la actividad volcánica produjo gases como H_2O, CO_2 y NH_3, formando una atmósfera altamente tóxica.

Estudios con sondas espaciales, particularmente las sondas Cassini y Huygens, sugieren que la primera fase de la atmósfera de la Tierra debía asimilarse a la existente actualmente en el satélite Titán (https://saturn.jpl.nasa.gov/ science/titan/).

Otros gases que pudieron ser emitidos por la actividad volcánica incluyen SO_2, CO, SO_2, Cl_2, N_2, H_2, y CH_4. En este período no existía una actividad biológica importante para que se produjera O_2 a partir de la actividad metabólica de las primeras bacterias.

El N_2 ha estado presente en la mayor parte de la historia de la atmósfera.

4.2 Evolución de la atmósfera en la Tierra. Gases en la atmosfera, tiempo de vida media, fuente y sumideros

4.2.1 La atmósfera primitiva. El origen del O_2

Analizaremos el origen y los procesos que permiten a la atmósfera mantener la composición indicada en la Tabla 4.1.

La discusión sobre la atmósfera en las primeras etapas de su formación ha sido y sigue siendo objeto de estudios sistemáticos desde distintos ángulos. En términos generales, su evolución no está completamente comprendida. A ella han contribuido las emisiones naturales de gases del interior del planeta a través de los volcanes (proceso que suele llamarse "desgasado"), la formación de los océanos y la aparición de formas primitivas de vida.

Todos los estudios sugieren que la atmósfera se fue desarrollando con el tiempo, de manera que después de la formación del planeta, la Tierra estuvo desprovista de una atmósfera como la que conocemos. En ese período, la actividad geológica fue muy activa, de manera que los volcanes fueron fuente de importantes emisiones gaseosas que dieron lugar a una atmósfera primitiva.

Si se toma en cuenta que la Tierra se formó hace unos 5000 millones de años atrás, se debió requerir unos 500 millones de años para que la atmósfera comenzara a formarse a partir de los gases expulsados desde el interior del planeta. La composición de esta atmósfera pudo estar constituida por H_2, vapor de agua, CH_4, CO y N_2.

Este proceso de emisión e incorporación de gases sigue presente en la actividad esporádica de los volcanes (donde se emiten principalmente vapor de agua en el orden de un 85%, CO_2 en el orden de un 10%, mientras que el porcentaje restante consta de SO_2, H_2S, CO, cloro, fluoruro y N_2). La atmósfera primitiva pudo estar dominada por la presencia de agua, nitrógeno y sin trazas de oxígeno (condiciones *anóxicas*). La presencia de H_2 en grandes cantidades pudo jugar un papel determinante en la baja cantidad de O_2 que, por evaluaciones geológicas, debió existir en el período previo al desarrollo de la fotosíntesis.

Se estima que los mares comenzaron a formarse hace unos 4000 millones de años atrás, permitiendo la aparición de formas primitivas de vida.

La presencia de vapor de agua y de CO_2 en la atmósfera primitiva promovieron en el período prebiótico un rol esencial en la formación de O_2. La absorción de radiación UV proveniente del Sol por ambas especies dan lugar a los siguientes procesos

$H_2O(g) + h\upsilon \rightarrow H^\bullet(g) + HO^\bullet(g)$

$CO_2(g) + h\upsilon' \rightarrow CO(g) + O^\bullet(g)$

$HO^\bullet(g) + O^\bullet (g) \rightarrow O_2(g) + H^\bullet(g)$

El $H^\bullet$ y el H_2 molecular escaparon hacia el espacio exterior en una gran proporción, ya que a las temperaturas del planeta en ese período permitía que estas moléculas poseyeran una velocidad de escape superior a la que las retendría en la atmósfera.

El planeta se consolida hace unos 4000 millones de años, y durante un período prolongado su atmósfera primitiva estuvo desprovista de oxígeno. Hace unos 2,450 millones de años, la concentración de O_2 en la atmósfera era del orden o menor a 10^{-5} menor que la actual. Se ha postulado que el oxígeno formado reaccionaba con el material de las rocas que actuaban como sumidero de este elemento. Este proceso continuó hasta que las rocas admitieron la máxima cantidad de oxígeno posible. Por otro lado, la formación de los océanos, el oxígeno era absorbido por los mismos y el lecho marino (2450 hasta 1850 millones de años). La concentración de oxígeno comienza a incrementarse en la atmósfera y hasta unos 850-600 millones de años atrás comienza a formarse la capa de ozono (O_3). En este período, el nivel de O_2 se hallaba aproximadamente en un 10% comparado con las tasas actuales. Antes de la formación de O_3, la vida estaba fuertemente vinculada a las aguas de los océanos, pero su formación permitió el desarrollo de la vida en la superficie terrestre. Por este motivo, el ozono ha jugado y juega un papel relevante en la evolución de la vida sobre el planeta, permitiendo que en el transcurso del tiempo se formasen las formas que conocemos actualmente, así como aquella que quedó en los fósiles o registros geológicos.

4.2.2 Atmósfera, generación de oxígeno y vida

Hace 3800-3200 millones de años, la vida bajo la forma de organismos unicelulares estaba muy extendida en los océanos, pero la presencia de O_2 era muy pobre en comparación con otros compuestos inorgánicos sencillos, como el H_2S. Para comprender los distintos procesos,

es necesario tener presente que las primeras células capaces de generar oxígeno debieron dominar la biogeoquímica desde hace unos 2500 millones de años atrás con lo que se dan las condiciones para una síntesis bioquímica del oxígeno.

Distintos aspectos relacionados con los organismos primitivos requieren de algunas consideraciones que son objeto de discusión en el campo de la biología.

Las formas primitivas de vida están constituidas por células carente de un núcleo, aunque con material genético presente, normalmente ADN circular, distribuido en el citoplasma. Tanto el material genético como las proteínas y otros compuestos son bastante solubles en agua. Este tipo de células son conocidas como *procariotas o procariontes*, como en el caso de las cianobacterias. Este tipo de bacterias se reproducen asexualmente por fisión binaria, siendo el crecimiento de nuevas poblaciones exponencial. En este mecanismo de duplicación celular, el ADN se divide en el interior de la célula procarionte y luego lo hace el citoplasma. El proceso de bipartición está presente en algas unicelulares, protozoos y bacterias entre otros. Como este tipo de ADN es susceptible a procesos de mutación, una de las características asociadas, es que pueden crecer sin demasiados inconvenientes en distintos ambientes.

Las procariotas primitivas se desarrollaron en un ambiente pobre en O_2, por lo que se pueden considerar *anaerobias*, donde la molécula obtiene energía mediante un proceso redox en el que no participa el oxígeno. Sin embargo, algunas de las bacterias adquirieron la capacidad de emplear O_2 en este proceso. Por este motivo, los procariontes pueden agruparse básicamente en anaeróbicas estrictas y en anaeróbicas tolerantes, entre las que se puede incluir a las cianobacterias, capaces de generar oxígeno. Una característica de las cianobacterias es que pueden desarrollarse en condiciones anaeróbicas como aeróbicas, por lo que se les considera como las disparadoras de la formación de O_2 hace 2500 millones de años atrás.

Las evidencias de formas primitivas de vida capaces de producir oxígeno están registradas en las rocas sedimentarias denominadas "*estromatolitos"*. Estas estructuras resultaron de la acumulación y superposición de colonias celulares de cianobacterias. En estas estructuras se depositaba carbonato de calcio y las bacterias, al morir, eran reemplazadas por nuevas capas vivas, convirtiéndose en indicadores de los procesos de fijación biológica de CO_2. Alrededor de 2500 millones de años atrás, los *estromatolitos* estaban muy difundidos, de manera similar a los arrecifes de corales en la actualidad, produciendo oxígeno en volúmenes mayores que en los períodos previos.

El cambio de la composición de la atmósfera condujo probablemente a la primera extinción a gran escala de otros organismos, para los cuales el O_2 era tóxico.

Si bien la gran mayoría de los depósitos de estromatolitos están constituidos por depósitos calcáreos, en algunas regiones ha sido posible observar estromatolitos vivos. En 2009, una expedición encabezada por la investigadora argentina M.E. Farías, miembro del CONICET, reportó el descubrimiento de este tipo de depósito en el norte argentino, en las lagunas de Socompa y Tolar Grande, ubicadas en una meseta árida a más de 3600 metros sobre el nivel del mar en la región de los Andes centrales ("High window on the past, Nature,

doi:10.1038/news.2009, 924). En estas alturas, los niveles se dal y de nitrato son mucho mayores que al nivel del mar, por lo que los estromalotites no tienen competencia en la búsqueda de nutrientes. A 3600 m, los niveles de O_2 en la atmósfera es compatible con la existente hace 3500 millones de años y los niveles de radiación UV muy superiores a los que se pueden medir a nivel del mar. Las condiciones ambientales presentes deben ser similares a las existentes cuando los estromalotites comenzaron a desarrollarse en la Tierra primitiva. Este tipo de sistemas ha sido reportado por otros investigadores en otros lugares del planeta.

El incremento de oxígeno no fue espontáneo, y llegar a la cuarta parte del nivel actual se requirió alrededor de 1 millón de años. El éxito de las cianobacterias en este proceso se atribuye al menor costo energético que provee la fotosíntesis y al efecto tóxico del O_2 sobre otros organismos con los que debían competir.

Hace unos 2000-1800 millones de año se produjo un cambio muy importante en la biología del planeta al surgir las células *eucariotas*, donde el material genético, a diferencia de las procariotas, está contenido en un núcleo rodeado por una membrana que lo separaba de un citoplasma organizado. En el citoplasma de este tipo de células se observan ciertas estructuras muy importantes como las mitocondrias y los cloroplastos. Las células eucariotas, con variaciones en los contenidos de algunas estructuras, constituyen las células de los animales, vegetales, mohos y protistas (que incluye a aquellos que no pueden incluirse en ninguno de los tres primeros; en general son los organismos más primitivos y que pueden ser unicelulares, en su gran mayoría, o multicelulares).

Los distintos orgánulos u organelas (la mayoría de los cuales no están presentes en las procariotas), que se encuentran contenidos en el citoplasma, poseen funciones definidas en distintos tipos de células. Entre estos orgánulos se incluyen al *cloroplasto*, a la *mitocondria*, al *retículo endoplasmático*, *vacuolas*, etc.

Es interesante observar que el *cloroplasto*, presente en células de vegetales, en algas, etc presenta membrana celular y contiene ADN, está asociado con los procesos fotosintéticos, con lo que se sintetizan compuestos orgánicos de alto contenido energético. Por su parte, la *mitocondria*, que es la máquina que transforma bioquímicamente la energía química en el proceso de respiración celular, también posee ADN. El *retículo endoplasmático* está asociado a la síntesis y almacenamiento de proteínas principalmente, pudiendo estar asociado a los ribosomas, unidades que fabrican las proteínas siguiendo la información genética transmitida por el ácido ribonucleico (ARN) generada en el núcleo, donde está la mayor parte de la carga genética de la célula. Los ribosomas están presentes en todos los organismos vivos.

Las células eucariotas se reproducen por el mecanismo de *mitosis*, que es asexual o sexual con intercambio de material genético (*meiosis*).

El origen de las células eucariotas ha sido objeto de numerosas teorías, pero desde fines de 1960 se popularizó la teoría ***endosimbiótica***, desarrollada por Lynn Margulis (EE.UU, 1930-2011).

La simbiosis es el mecanismo por el cual dos especies se asocian positivamente para beneficio mutuo. Este es el caso de los líquenes, resultantes de la simbiosis entre un hongo por

un lado y un alga (o una cianobacteria) por el otro. Esta asociación les otorga una resistencia importante a las condiciones ambientales, como en las regiones polares y en el otro extremo, en las regiones desérticas, por lo que las distintas especies de líquenes han colonizado y desarrollado en la gran mayoría de los ecosistemas terrestres.

En la Tierra primitiva, la simbiosis debió jugar un papel relevante en la génesis de las células eucariontes, como propone L. Margulis (L. Margulis, Symbiosis in Cell Evolution, New York, W.H. Freeman,1981). La *endosimbiosis,* también conocida como *endosimbiosis en serie*, implica que a partir de organismos procariotas se produce la incorporación de un organismo en otro de mayores dimensiones sin que exista fagocitosis. Así, la teoría plantea que todas las eucariotas con núcleos se han formado por la fusión de unas secuencias de combinaciones de diferentes clases de bacterias. De esta manera, el mecanismo propuesto habría dado lugar a la formación de los cloroplastos y/o de las mitocondrias, además de los núcleos celulares.

En el marco de esta teoría se propone que hace 2500 millones de años, la actividad de las cianobacterias había generado suficiente O_2 por la vía de la fotosíntesis, y en forma paralela, algunas procariontes fueron capaces de emplear O_2 para obtener energía. Algunas células mayores incorporaron a estos procariontes aeróbicos incoloros capaces de producir energía, dando origen a las mitocondrias. Por otro lado, posiblemente las cianobacterias fueron también incorporadas en otras células convirtiéndose en precursores de los cloroplastos, que son los orgánulos en los que la luz visible es captada y las sustancias inorgánicas simples, CO_2 y H_2O se transforman en compuestos de alto valor energético por absorción de la luz visible, lo que le permite al simbionte establecer un mecanismo de supervivencia más eficiente que las células por separado. En ambos casos, el ADN original del procarionte se mantiene, pero separado del citoplasma de la que lo incorpora como huésped por una doble membrana.

Existen varias evidencias a favor de este proceso de endosimbiosis en serie, como por ejemplo que los cloroplastos de las algas rojas (del grupo de las protistas) son bioquímicamente análogos a los de las cianobacterias. En efecto, la comparación del ARN ribosómico en el interior de los cloroplastos, fuertemente sugieren que todas las células eucariontes, incluyendo las algas y las plantas superiores están o derivan de la capacidad de las cianobacterias incorporadas por endosimbiosis (J.F. Kasting & J.L. Siefert, *Life and the evolution of Earth's atmosphere*. Science 296, (2002) 1066–1068).

Los estudios geológicos sugieren que la evolución de los cloroplastos a partir de la endosimbiosis, iniciada hace unos 2500 millones de años, debió requerir unos 700 millones de años para que las cianobacterias fotosintéticas se incorporaran como cloroplastos a los eucariontes, existiendo evidencia de este proceso en muestras geológicas de hace unos 1800 millones de años. En ese lapso de tiempo, las algas primitivas incrementaron el nivel de O_2 hasta los valores actuales. Las plantas, lugar donde tiene lugar la fotosíntesis de manera preponderante se desarrollaron hace unos 500 millones de años.

Este período de desarrollo de la atmósfera es conocido como *crisis del oxígeno, revolución del oxígeno o catástrofe del oxígeno* o la *gran oxidación*, en la que los procesos fotosintéticos se convierten en un mecanismo relevante para la generación de O_2 y su incorporación en la

atmósfera. Este proceso ocurrió alrededor de los 2500 millones de años, donde la atmósfera pasa de un carácter anóxico a otro donde la presencia de oxígeno es esencial para el sostén de formas de vida basadas en la fotosíntesis. La generación de O_2, que es esencial para el sostén de la vida en la actualidad, fue un factor desencadenante para la desaparición muchas especies a causa de que esta molécula debió ser un veneno potencial. Se podría considerar una gran catástrofe ecológica por la desaparición de la diversidad biológica basada en las bacterias anaeróbicas preponderantes hace más de 2500 millones de años.

En la atmósfera primitiva anóxica, la formación de metano por la actividad biológica o metanogénesis puede ser descrita por la reacción $CO_2+H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$. Esta reacción es posible si la concentración de H_2 es elevada, condición que se considera altamente probable, pues las estimaciones actuales indican que su concentración en la atmósfera primitiva era del orden de 1000 ppm. La concentración de H_2 descendió como consecuencia de la metanogénesis, aún cuando podría ser generado por las reacciones de hidrólisis de CO para dar ácido fórmico o formiato, el cual puede hidrolizarse según $HCOO^- + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H_2$.

La evidencia geológica sugiere que la concentración de CH_4 fue, en ese período, unas 10 a 100 veces mayor que en la actualidad. Es interesante observar que el tiempo de vida actual del metano en la atmósfera con la concentración de oxígeno es de 10 años aproximadamente. Pero la situación era muy diferente hace 2500 millones de años. La concentración de O_2 era muy baja con lo que el tiempo de vida media del metano debía ser mayor, favoreciendo el efecto invernadero de este gas.

El efecto invernadero de los gases metano, dióxido de carbono y el vapor de agua jugaron probablemente un papel importante en el desarrollo de las bacterias productoras de oxígeno. El poder emisivo del sol primitivo era un 30 % más débil que en la actualidad, y por lo tanto la temperatura de la tierra debió ser más baja y los océanos primitivos de la Tierra debieron permanecer congelados. Sin embargo, este fenómeno no tuvo lugar y los gases mencionados pudieron actuar como una trampa para el calor evitando ese potencial enfriamiento. El efecto invernadero asociado con el CH_4, el CO_2 y el vapor de agua fueron relevantes en el desarrollo futuro del planeta y de la vida.

La formación de O_2 impactó en el clima. En la atmósfera primitiva, a consecuencia de la metanogénesis, existían volúmenes importantes de CH_4. Este gas contribuye de manera significativa al efecto invernadero, aumentando la temperatura de la atmósfera. La *crisis del oxígeno*, la radiación incidente sobre la atmósfera por la ausencia de ozono en cantidades importantes, permitió que el CH_4 se oxidara a CO_2.

La disminución del metano en la atmósfera y su reemplazo por un gas (CO_2) cuyo impacto en el efecto invernadero es varias veces menor, debió contribuir a la mengua de la temperatura global del planeta. A este proceso se atribuye la primera gran glaciación, que, según los registros geológicos, tuvo lugar al comienzo de *la crisis del oxígeno*. Esta cambio climático pronunciado se estima que tuvo lugar entre 2400 y 2100 millones de años atrás (T. Cavalier-Smith "Cell evolution and Earth history: stasis and revolution". Phil. Trans. R. Soc. B 361 (2006), 969–1006). Se ha sugerido que el enfriamiento fue de tal extensión que se ha

comparado a la Tierra como una bola de nieve, con un alto albedo, al menos en una gran extensión. Distintos autores plantean que el proceso de enfriamiento se detuvo por cambios en la radiación UV <320 nm que comenzó a ser filtrada por el O_3 en la estratósfera. A su vez, la producción biológica de oxígeno fue favorecido por la extensión de la superficie ocupada por las cianobacterias.

En resumen, entre unos $3{,}8\times10^6$ y $2{,}45\times10^6$ de años, el O_2 no está presente en la atmósfera en cantidades suficientes y la sustancia no se acumula en la atmósfera. El O_2 se absorbe en los océanos y fondos marinos ($2{,}45\times10^6$ y $1{,}85\times10^6$) y produce reacciones químicas oxidando los compuestos químicos presentes en esos medios. Estas reacciones redox incluyen tanto oxidación de compuestos orgánicas como inorgánicos, principalmente Fe^{+2}, especie abundante en medios no oxidantes y la cual en presencia de oxígeno cambia su estado de oxidación. Las rocas antiguas presentan cantidades óxido férrico, Fe_2O_3, siendo este material la base de los principales yacimientos de este metal que es explotado comercialmente.

Luego y por unos 1000 millones de años, el O_2 que ya ha saturado los océanos reacciona con los minerales de los suelos La presencia de metano, generado por las bacterias anaerobias, fue un sumidero importante del O_2, ya que reacciona rápidamente con esta sustancia en presencia de la radiación UV generando CO_2.

Finalmente, saturados los sumideros de O_2, su concentración en la atmósfera aumenta progresivamente hasta los niveles actuales, con fluctuaciones u oscilaciones entre el 15 y el 30% hasta estabilizarse en los valores actuales del 21% y alrededor de unos 850 millones de años atrás comienza a formarse la capa de ozono. De esta manera, durante un largo período de tiempo posterior a la Gran Oxidación, la radiación de longitudes de onda menores a 320 nm alcanza la superficie de la tierra, por lo que las condiciones de ambientales durante miles millones de años no fue compatible con las formas de vida que conocemos. Los cambios iniciados por las cianobacterias condujeron directa o indirectamente a la formación de estructuras más complejas que evolucionaron hacia las diversificaciones en los distintos reinos en los que se estudian los seres vivos.

Sin embargo, distintas teorías basadas en registros geológicos sugieren que las fluctuaciones en los niveles de O_2 jugaron un papel significativo en las extinciones masivas registradas en el planeta, particularmente hace unos 250 millones de años atrás.

Hacia finales del período Pérmico (que se extendió aproximadamente entre 299 y 251 millones de años) la existencia de grandes extensiones de vegetales permitió que los niveles de O_2 aumentaran hasta más allá del 35% respecto del 20-21 % actual. Sin embargo, en un período geológicamente breve de unos 120 millones de años, los niveles de O_2 se redujeron hasta un 15% comparado con el actual fenómeno que estuvo asociado con la extinción masiva a finales del Pérmico. Aunque las fluctuaciones tan severas en las tasas de O_2 debieron ser un factor, no es el único al que los especialistas dan todo el crédito para las extinciones masivas que caracterizaron este período, en el que sólo un 5% de la vida tanto marina como terrestre sobrevivieron hacia finales del Pérmico.

La riqueza de la flora, permitió una amplia variedad de la fauna, caracterizada por grandes insectos. Fig. 4.1.



Fig. 4..1: Representación de libélulas gigantes en el periodo carbonífero http://insolitanaturaleza.blogspot.com/2013/05/libelulas-gigantes-del-carbonifero.html)

Hacia finales del Pérmico, algunos insectos gigantes, con alas de envergaduras de unos 70 cm, similares a las actuales libélulas desaparecieron, probablemente con la disminución abrupta de la concentración de oxígeno. Según los registros biogeoquímicos, señalan que la extinción del pérmico fue la que más impacto tuvo sobre los insectos en comparación con otros registros de extinciones masivas.

Fotosistemas y oxígeno

La fotosíntesis es el proceso en el que participa la molécula de clorofila presente en las hojas de plantas verdes en la que el CO_2 y el H_2O se convierten en hidratos de carbono y desprenden O_2. En sí, es un proceso que transforma compuestos inorgánicos en orgánicos de alto valor energético como resultante de la conversión de energía lumínica en energía química.

Sin embargo, existen organismos que son capaces de realizar fotosíntesis empleando otra sustancia como dadora de electrones en lugar del agua. Estos procesos son importantes para comprender la evolución previa de la atmósfera antes de la *Gran Oxidación*, ya mencionada.

En la fase previa a la Gran Oxidación, existía fotosíntesis *anóxica* por efecto de la radiación solar que incidía sobre la superficie. Existían formas primitivas de vida que podían sostener este mecanismo sin producción de oxígeno. Estas bacterias no emplean H_2O como fuente de electrones, como ocurre en la fotosíntesis sino son capaces de emplear H_2S. Este tipo de organismo se llaman autótrofos. Para la producción de oxígeno requiere de dos fotosistemas I y II.

Estos fotosistemas, involucradas en la fotosíntesis, son unidades complejas, capaces de convertir luz visible en energía química. Los mismos están presentes en las hojas de plantas y se hallan localizados en las membranas de los cloroplastos, así como en otros organismos, como las cianobacterias.

Los fotosistemas (P) se identifican por la longitud de onda de la luz a la que absorben. Así, el fotosistema I se identifica como P700 pues absorbe a 700 nm. Este fotosistema está presente en cloroplastos (llamada como PSI) y bacterias verdes de azufre.

Por su parte el fotosistema II se denomina P680 pues absorbe a 680 nm. Esta unidad está también presente en cloroplastos (identificadas como PSII). Estas unidades no son las únicas, pues las P840 y P870 están se detectan en las bacterias verdes azules y en las bacterias púrpuras respectivamente. En las bacterias púrpuras, los fotosistemas son similares a los PII. (https://en.wikipedia.org/wiki/Light-dependent_reactions).

Los fotosistemas I y II, junto al complejo citocromo-b_6f y ATP sintasa constituyen un conjunto de cuatro proteínas asociadas con un sistema de membrana de sostén que, además de O_2, genera ATP del ADP mediante fotofosforilación (adenosina difosfato (ADP + P_i+ energía → ATP + H^+) y NADPH (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato o $NADP^+$ en su forma oxidada y $NADPH^+$ en su forma reducida). Las distintas proteínas mencionadas son transmembranas, pues son capaces de atravesar parcialmente la bicapa lipídica de la membrana celular.

Las clorofilas de los dos fotosistemas absorben luz, iniciándose el proceso en el fotosistema II. La clorofila se excita a un nivel de energía superior, y desde ese estado puede desexcitarse mediante emisión (fluorescencia) o generando un proceso de transferencia de carga mediadas por un electrón que fluye desde la unidad PSII hasta el citocromo b6f y de allí al fotosistema PSI. En ese estado, el sistema toma energía de la luz a otra longitud de onda, siendo el NADP el aceptor final de electrones. Debe considerarse que el H_2O es la primera especie que actúa como donor de electrones, generando O_2 como subproducto de reacción. El acoplamiento entre la cb_6f y la ADP permite la fosforilación (P_i) del ADP para dar el ATP. La reacción neta de estos procesos es la siguiente:

$$H_2O + 2NADP + 3ADP + P_i \rightarrow O_2 + 2NADPH + 3ATP$$

La reacción del proceso de transferencia de electrones originados en la fotosíntesis se conduce hacia la plastoquinona (PQ), que es una molécula de la familia de las quinonas, para lo cual debe tomar dos electrones del sistema PSII, los protones siguen un camino a través de la membrana y los electrones al complejo db6f. La reacción de formación del NADPH se describe mediante la reacción redox $NADP+ + 2e^- + 2H^+ \rightarrow NADPH + H^+$.

$H_2O \rightarrow PSII \rightarrow$ plastoquinona (PQ) → $cytb_6$ → plastocianina → PSI → NADPH

La PQ (Fig. 4.2) acepta dos protones del conjunto de membranas formando la especie reducida plastohidroquinona.

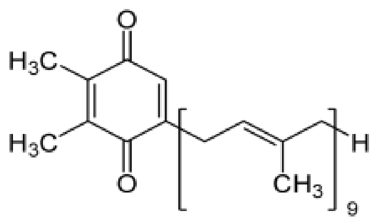


Fig 4.2: Fórmula tipo de una quinona presente en las plastoquinonas

El complejo cyrb$_6$ se genera la plastocianina y los electrones son transferidos a la PSI, terminando el proceso en la NADPH. Esta última molécula es una coenzima que interviene en numerosos procesos metabólicos, interviene en la fijación de CO_2 con liberación de O_2. El NADPH se obtiene tanto en la fase de iluminación durante la fotosíntesis en vegetales como en la fase oxidativa, como se observa en animales.

En estos sistemas, en consecuencia, el centro de reacción es un enzima que emplea la radiación solar para reducir moléculas inorgánicas sencillas (H_2O, H_2S).

En función de la molécula que empleen como dador de electrones y el lugar en el que acumulan sus productos, es posible diferenciar tres tipos de bacterias fotosintéticas: las sulfobacterias purpúreas se caracterizan por emplear sulfuro de hidrógeno (H_2S) como dador de electrones y por acumular el azufre en su interior; las sulfobacterias verdes o (*bacterias verdes del azufre*) también utilizan al sulfuro de hidrógeno, pero a diferencia de las purpúreas no acumulan azufre en su interior; y finalmente, las bacterias verdes carentes de azufre usan materia orgánica, tal como ácido láctico, como donadora de electrones.

La reacción global en estas bacterias es $H_2S + CO_2 + h\upsilon \rightarrow [CHO] + H_2O + 2S$.

El producto [CHO] representa distintos compuestos orgánicos complejos que usa la bacteria para alimentarse. Este es el mecanismo de la fotosíntesis anoxigénica donde no se produce oxígeno.

La base de estos procesos es la molécula de clorofila, que se esquematiza en la Fig. 4.3,



Fig. 4.3: molécula de clorofila. Se pueden observar las cuatro unidades pirrólicas y los cuatro núcleos de nitrógeno coordinados a un ión Mg(II) y la cadena hidrófoba derivado del fitol. Fuente: https://sp.depositphotos.com/125401222/stock-photo-chlorophyll-b-molecular-structure-formula.html

Este grupo de biomoléculas (denominadas clorofilas a, b, c_1, c_2, d y f) absorbe en la región visible del espectro solar en la región del visible, entre 400-500 nm y 600 y 700 nm mientras que la radiación entre 500-600 nm es la transmitida, permitiendo que las clorofilas presenten el color verde y que se la confieran a las células que contienen el pigmento. Las distintas clorofilas difieren en la estructura de las cadenas laterales. Así, las fórmulas brutas y su distribución se indican en la Tabla 4.2. En la Fig. 4.4 se muestra el espectro de absorción de las clorofilas a y b.

Tabla 4.2. Fórmula bruta de distintos tipos de clorofilas y su distribución en el ambiente

Clorofila	a	b	c_1	c_2	d	f
Fórmula bruta	$C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$	$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$	$C_{35}H_{30}O_5N_4Mg$	$C_{35}H_{28}O_5N_4Mg$	$C_{54}H_{70}O_6N_4Mg$	$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$
Distribución	Universal (Plantas y algas)	Plantas y algas verdes	Algas cromófitas	Algas cromófitas	Cianobacterias (no todas)	Cianobacterias (no todas)

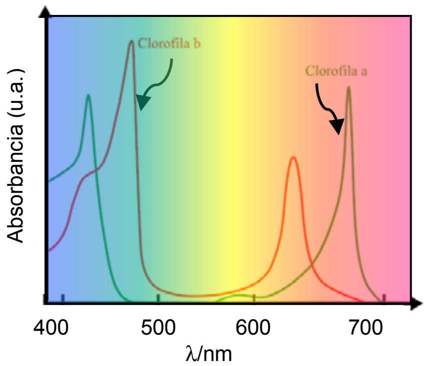


Fig. 4.4: Espectros de absorción de las clorofilas a y b. Se observa que las mayores absorbancias ocurren en la zona del azul y del rojo, pero es muy débil es prácticamente nula entre 500 y 600 nm. En consecuencia, la luz verde no es absorbida, por lo que cuando incide sobre hojas, cloroplastos, etc, la luz de esta región del espectro es transmitida.

En particular, la clorofila integra una familia de pigmentos naturales que se encuentran en bacterias procariontes como las cianobacterias, bacterias verdes y púrpuras, como ya se describiera en secciones previas y en células que contienen cloroplastos, como en las plantas y algas eucariontes, por ejemplo. Es importante recordar que las cianobacterias son los únicos procariontes con capacidad de realizar fotosíntesis con O_2 como producto, y de ahí su impacto en la evolución de la atmósfera primitiva (desde hace 2500 millones de años atrás, para sugerir una fecha). No todas las cianobacterias realizan fotosíntesis oxigénica, pues algunas de ellas pueden poseer la capacidad un metabolismo mixto y pueden emplear N_2 atmosférico como fuente de energía. Aquellas cianobacterias que emplean este gas lo reducen hasta amonio (NH_4^+) que es una especie que puede ser base del metabolismo de otras bacterias.

En los organismos que generan oxígeno se sustenta en los sistemas complejos que se conocen bajo el término de fotosistemas I y II, que constituyen sistemas acoplados que al ser estimulados por la luz transportan electrones y generan la diferencia de potencial redox necesaria para que a partir del agua se forme O_2.

En los organismos autótrofos, como en las bacterias púrpuras, solo está presente el fotosistema I (P700).

En resumen, cuando la luz incide sobre el cloroplasto, la clorofila presente canaliza esa energía hacia el centro de reacción, que es un sistema enzimático complejo. Un electrón excitado a niveles de energía superiores de la clorofila presente en el PSII, (rico en *clorofila a)*, es tomado por un aceptor de electrones, la plastoquinona (PQ), la que se reduce y en esta forma toma dos protones para formar la PQH_2. Esta forma reducida transfiere electrones a otro aceptor, el citocromo b6f, que es una proteína compleja, quien a su vez lo cede a la plastocianina (PC) y al PSI (rico en *clorofila b*). Finalmente, esta cadena de transferencia de carga, reduce al NADP+ formado NADPH. La formación de ATP y de NADPH en el camino, es

la vía para terminar transformando la energía lumínica en energía química, almacenada en los enlaces químicos de hidratos de carbono y en etapas posteriores en la producción de proteínas, grasas y otros compuestos esenciales para el desarrollo de los procesos vitales.

La vacancia positiva que se produce por la transferencia del electrón excitado hacia el aceptor, se cubre por los electrones que provee la disociación del agua del medio, generando H^+ y formando O_2. El electrón es conducido a través de una serie de transportadores de carga. En este proceso, va acompañado de una pérdida de energía. Por su parte, los protones son transferidos al citoplasma, generándose un gradiente de concentración. A su vez, en presencia de ADP (adenosina difosfato) y fosfato inorgánico (P_i) se sintetiza ATP (adenosina trifosfato) en la célula. La reacción ADP + P_i →ATP + H+ es mediada por la enzima ATP-sintasa, y es el mecanismo básico para el almacenamiento de energía celular a partir del proceso inicial de absorción de luz. La transferencia de energía dentro de las células se canaliza a través del protón bajo un gradiente de potencial electroquímico la mitocondria.

A través de una cadena de transferencia de carga, mediada por el PSI, termina en la reacción en la que interviene la forma oxidada del $NADP^+$ (nicotin adenosina dinucleótido fosfato, $C_{21}H_{29}N_7O_{17}P_3$) para formar reducida $NADPH^+$.

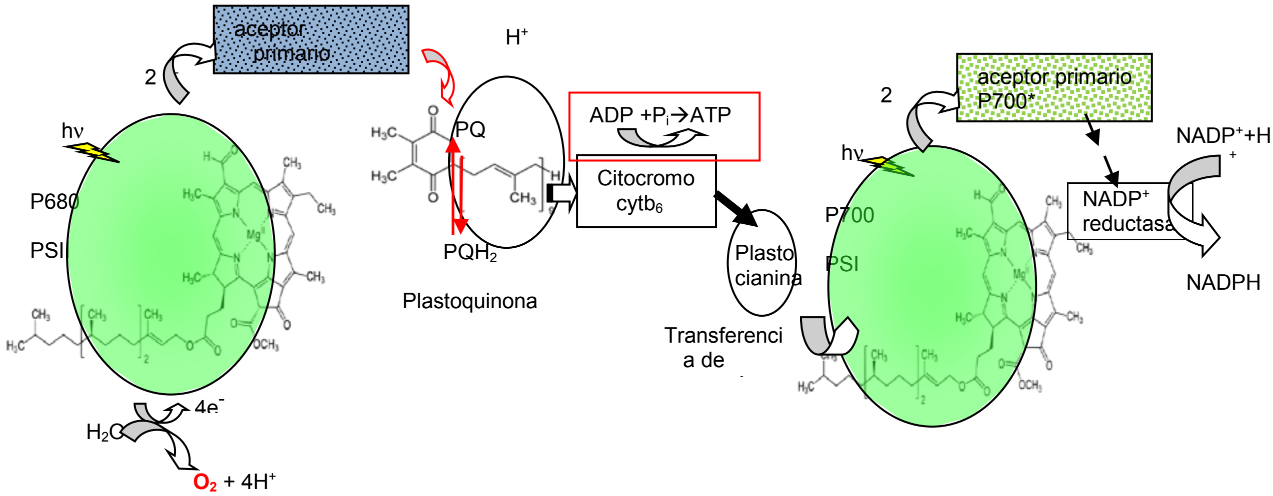


Fig. 4.5. Esquema de los procesos de generación de O2 y de la transferencia de electrones y energía en la membrana celular. La plastoquinona transfiere energía (electrones energéticamente excitados) y la conduce hacia el $NADP^+$ a través de los plastos. La plastocianina es una cuproproteína que en la forma oxidada presenta color azul.

La designación de PSI y PSII solo indica el orden en que estos fotosistemas fueron descubiertos, pero no se refiere al modo de funcionamiento en las bacterias fotosintéticas, esto es, no expresa el orden de transferencia de electrones.

La fotosíntesis oxigénica involucra cerca de 100 tipos de proteínas presentes en las membranas de las células. Estas proteínas están altamente organizadas siendo los sistemas fotosintéticos PSI y PSII los que actúan como fotoceldas solares favorecidos por la clorofila. Estos sistemas fotosintéticos generan potenciales eléctricos de +1,1 voltios, cantidad suficiente para oxidar el agua y formar O_2 a un costo de 1 fotón por electrón. Pero, el "circuito" eléctrico equivalente requiere de la presencia del sistema PSI, que capta los 4 electrones y emplea 4

fotones adicionales, que acoplados al NADP y NADPH transfiere la energía para producir azúcares y oxígeno.

En la Fig.4.5 se esquematiza como trabajan ambos sistemas fotosintéticos, los que se encuentran en la membrana celular.

Nitrógeno

Este elemento es componente mayoritario en la atmósfera. Es muy importante en muchos procesos biológicos. Este gas estuvo presente en las etapas primarias de formación de la atmósfera terrestre, aunque también se le ha detectado en la atmósfera de otros planetas y satélites.

La actividad biológica conduce a la formación de N_2 por desnitrificación en condiciones anaeróbicas. En una primera etapa la actividad bacteriana reduce al ión nitrato para dar nitrito, el que en una etapa posterior conduce a la formación de N_2 y N_2O. El balance de nitrógeno en la naturaleza se contrabalancea con el proceso de fijación de nitrógeno en condiciones aeróbicas, generando NH_4^+. Este ión también está presente en suelos como consecuencia de la aplicación de abono en los mismos.

Ozono

Esta molécula juega un papel muy importante en la estratósfera, donde experimenta un ciclo de reacciones de formación y destrucción natural en un proceso propuesto en 1930 por Sydney Chapman. En la atmósfera superior, el O_2 absorbe luz y se disocia en sus átomos ($O^\bullet$). La energía de enlace del O_2 vale 498 $kJ \cdot mol^{-1}$ y sólo la radiación de λ < 240 nm permite excitar a esta molécula para que se disocie. Estos átomos reaccionan con moléculas de O_2 formando O_3, tal como se indica en las siguientes reacciones

$$O_2 + h\nu \rightarrow 2\,O^\bullet \cdot$$

$$2O^\bullet + M \rightarrow O_2 + M$$

$$O^\bullet + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

Las reacciones bimoleculares requieren de un tercer cuerpo (M) que se lleva el exceso de energía de las especies participantes ($O^\bullet$). Este tercer cuerpo disipa esta energía, siendo responsable del aumento de temperatura observado en la estratósfera. Así, la reacción $O^\bullet + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ posee un cambio entálpico $\Delta H = -106.6\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Este mecanismo es conocido como ciclo de Chapman, aunque reproduce la distribución de ozono en la atmósfera en un factor que es 2 veces mayor que el observado en la estratósfera.

El ozono se acumula en la estratósfera formando una capa protectora que protege a los seres vivos del efecto de la radiación de λ < 320 nm, principalmente radiaciones que inducen daño genético en la región UVC (λ < 280 nm).

La energía de enlace del O_3 es más baja que la de O_2, razón porque la primera especie se fotoliza con radiación de λ < 320 nm según un mecanismo sencillo

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O^* \quad (\lambda < 320\ nm)$$

$$O^* + M \rightarrow O + M$$

O* es un átomo de oxígeno electrónicamente excitado que cede su energía por colisiones con otras moléculas del medio (M= N_2 u O_2). Esta reacción fotoquímica destruye al ozono, pero no es el único mecanismo que da cuenta de este tipo de proceso, ya que puede reaccionar con átomos de O para dar dos moléculas de O_2 ($\Delta_r H$ = -391.9 kJ·mol^{-1}), según el proceso

$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$$

La concentración de O_3 en la atmósfera se mide en unidades Dobson. Esta unidad se ha nombrado para honrar a Gordon M. B. Dobson (Inglaterra, 1889-1975), quien contribuyó significativamente al estudió del ozono en la atmósfera. Este investigador desarrolló el espectrofotómetro que lleva su nombre permite medir la radiación solar UV a 4 longitudes de onda, dos a la cual absorbe el O_3 (UVB) y las otras dos a otras longitudes de onda (UVA, 320-380 nm). Este equipo mide la intensidad relativa de la radiación UVB a 305 nm comparada con la radiación UVA a 325 nm.

La unidad Dobson expresa la cantidad total de ozono puro presente en una columna de 1 m^2 de base, si se comprimiera a 1 atm de presión y a 273 K. Así, 100 unidades Dobson (DU) es equivalente a una capa de O_3 de 1 mm de espesor. De esta manera, 1 DU corresponde a una concentración de $2,69\times10^{16}$ moléculas de $O_3\times cm^{-2}$. Se expresa también en kg.m^{-3}.

El modelo de producción de O_3 sugiere que se forma principalmente en el Ecuador pero que es transportada por la circulación del aire hacia los polos, donde su concentración es más alta. Justamente, es también la región donde por la presencia de contaminantes como átomos de cloro generados por la fotólisis de cloroderivados (por ej. fluoroclorocarbonos) se observa periódicamente el popularmente conocido "agujero de O_3", que se forma en la primavera-verano del hemisferio sur y en menor medida en el hemisferio norte.

4.3 Gases resultantes de la actividad antrópica y la contaminación de la atmósfera

En los últimos 200 años, la atmósfera ha experimentado cambios importantes por la introducción en su seno de gases resultantes de la actividad antrópica. La incorporación de sustancias químicas y partículas de distintas dimensiones pueden producir modificaciones en la troposfera (contaminación del aire) y afectar las distintas capas de la atmósfera entre ellas la estratosfera, pues alteran tanto su composición como su capacidad para interferir con las reacciones presentes en ella, siendo la disminución de la capa de ozono uno de los casos más conocidos, así como contribuir al efecto invernadero.

El sector industrial moderno, asociado con el transporte a base combustibles fósiles son los principales actores principales en la emisión de compuestos contaminantes que tienen una incidencia importante en el efecto invernadero. Como consecuencia del empleo a gran escala de combustibles en autos, camiones, aviones y otras fuentes móviles, así como la actividad agrícola ganadera para hacer frente a las necesidades alimenticias de la población se

introducen volúmenes importantes de agentes contaminantes que no solo modifican la calidad del aire, sino que también son dañinos para la salud ambiental.

Agentes como material particulado, óxidos de nitrógeno (NOx), CO, compuestos orgánicos volátiles (conocidos normalmente como VOC del ingés Volatile Organic Carbons) son parte de estas emisiones.

La calidad del aire se ve fuertemente afectada en las regiones urbanas, donde se han dado fenómenos de "smog" a consecuencia del incremento del tráfico urbano. Pero los vientos pueden transportar algunos de estos contaminantes a regiones rurales.

Así, se agudizan las enfermedades pulmonares o del sistema respiratorio en general, incrementando el número de afectados y las infecciones respiratorias. También el aumento de distintos problemas cardiovasculares, en el sistema nerviosos, incluyendo la generación de cáncer y en el sistema reproductivo están asociados con la contaminación atmosférica. La incorporación de partículas pequeñas (PM 2,5) son causales de millones de personas con problemas de salud, relacionados con calidad de aire, en distintas regiones del planeta.

La presencia de ozono en la tropósfera, como subproducto de procesos de fotoquímicos, tiene impacto sobre la agricultura y la presencia de compuestos azufrados y nitrogenados bajo la forma de ácidos nítricos y sulfúrico tienen un efecto significativo en los procesos de acidificación de suelos y aguas superficiales.

Algunos de estos contaminantes que pueden permanecer por períodos prolongados en la atmósfera pueden ser transportados a sus niveles superiores y allí fotolizarse generando especies reactivas que son responsables del adelgazamiento de la capa de ozono. En consecuencia, las radiaciones de longitudes de onda menores a 320 nm pueden ingresar hasta el nivel del mar y ser causante de distintos tipos de cánceres, siendo los que se generan en la piel los más relevantes.

Los contaminantes se pueden clasificar en dos grandes categorías:

- ✓ primarios, que se emiten a través de procesos naturales, de industrias, de la combustión de motores, etc. Estos incluyen a sustancias gaseosas (SO_2, NO_x, CO, CO_2, HCl, Cl_2, etc), metales pesados (Pb, Cu, V, Mn, Ni, Cr, Hg, Cd, As entre los más relevantes), compuestos orgánicos volátiles o semivolátiles, etc.
- ✓ secundarios, que resultan de las transformaciones químicas y fotoquímicas de contaminantes primario como ácido sulfúrico y ácido nítrico asociadas con la lluvia ácida, ozono troposférico, etc.

Un factor importante en el impacto de los gases de origen antrópico es el tiempo medio de residencia, que varía de especie a especie, así como de la reactividad química y fotoquímica.

En la Tabla 4.3 se listan valores de los tiempos medios de residencia ($t_{1/2}$), origen y sumideros de algunas sustancias de interés ambiental. Si bien los clorofluorocarbonos están prohibidos por el Protocolo de Montreal, se indica su $t_{1/2}$.

Tabla 4.3: tiempos de residencia promedio de distintos gases resultantes de la actividad antrópica en la atmósfera. El ozono estratosférico tiene un tiempo medio de residencia de 1 a 2 años.

Especie	Fuente antrópica	Fuente natural	Sumidero	$t_{1/2}$/años
CO_2	Combustión	respiración	Fotosíntesis / adsorción en océanos	6-10
N_2O		Actividad bacteriana	Fotoquímica en la estratósfera	100-200
CH_4	Actividad agroalimentaria - ganado- depósito de basura	Actividad bacteriana anaeróbica	Oxidación fotoquímica en la troposfera	4-7
Clorofluorcarbonos	Refrigeración/solventes		Fotoquímica en la estratósfera	50-100
Vapor de agua en la tropósfera		evaporación	Lluvia	0,08
Vapor de agua en la estratosfera	Emisión de aviones		Lluvia	2
Ozono troposférico	Fotoquímica de gases de origen industrial	Procesos fotoquímicos	Procesos de oxidación	0,08-0,16
CO	Combustión incompleta	Oxidación	Fotooxidaciones	0,16-0,5
Amoníaco	Actividad agroalimentaria - ganado- depósito de basura	Actividad bacteriana	Fotooxidaciones	0,01

En la Tabla 4.3, entre los primeros de la lista, pueden apreciarse aquellos que tienen un impacto relevante en el efecto invernadero: dióxido de carbono, metano, óxidos de nitrógeno y clorofluorocarbonos en general, los que se acumulan en la atmósfera. Las concentraciones de CO_2, CH_4 y N_2O, que además registran fuentes naturales, se han incrementado notablemente desde mediados del siglo XVIII al comienzo de la era industrial. Los aumentos registrados en la concentración de estos gases, están íntimamente por el uso intensivo de los combustibles fósiles principalmente para transporte y calefacción como es el caso del CO_2 o de la actividad agrícola-ganadera como la del CH_4 y N_2O, aunque en el caso del metano se observa una tendencia a decrecer en las últimas décadas.

El efecto invernadero es un proceso natural, al que se le ha acoplado la actividad antrópica. Existen fuertes indicios que la actividad humana está alterando su carácter natural, conduciendo a toda una serie de procesos que se relacionan con el aumento de temperatura global, del nivel de los océanos, de la disminución periódica de las temperaturas en la Antártida, la recurrencia de ciclones, tormentas tropicales en lugares poco frecuentes, etc.

El efecto invernadero natural se origina principalmente en la presencia de CO_2, vapor de H_2O, metano y óxidos de nitrógeno, que poseen la capacidad de interaccionar con la energía reemitida por la superficie terrestre como consecuente de la interacción con la energía térmica que recibe del Sol. Estos gases han estado presentes en la atmósfera desde sus orígenes. La radiación solar que llega a la superficie se absorbe a longitudes de onda corta y se emite en la región del IR del espectro. Este balance permite que la temperatura de la tierra se mantenga entre cerca de -20° y 15 °C, adecuada para la vida tal como la conocemos.

El efecto invernadero antropogénico o intensificado, tiene como origen la actividad humana, la que ha conducido desde comienzos de la era industrial a un crecimiento progresivo de estos gases en la atmósfera, razón por la cual se contribuiría al calentamiento global y en consecuencia promover cambios en el clima.

La presencia de otros gases requeridos o resultantes de la actividad humana y que poseen el potencial para potenciar el efecto invernadero se hallan bajo constante escrutinio por la comunidad de científicos.

Entre ellos se encuentran los freones, halofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, etc. Su producción se incrementó desde 1940 hasta que se prohibió la producción de los freones en el marco del Protocolo de Montreal (1987). Las modificaciones de este protocolo en distintos congresos han llegado a incluir hasta los hidrofluorocarbones (Acuerdo de Kigali, Ruanda, 2016).

El ozono en la tropósfera, que también aporta al efecto invernadero se forma en reacciones que involucran principalmente al CO, hidrocarburos y NO_x. Sin embargo, cuando se forma ozono en la tropósfera, se convierte en un gas contaminante que reduce la calidad del aire que se respira.

El vapor de agua está presente en mayor proporción que los otros gases y si bien no está afectado directamente por la actividad humana, las variaciones de temperatura y el potencial calentamiento global pueden afectar su contenido en la atmósfera y contribuir al efecto invernadero.

Las transformaciones y procesos que pueden experimentar los contaminantes pueden afectar la salud humana y la de las especies animales no humanas. El ozono en la estratósfera es un filtro natural de las radiaciones UVB ($280<\lambda<320$ nm) y UVC ($200 <\lambda <280$ nm) y aún de menor longitud de onda, pero al disminuir el espesor de esta capa por la interacción química de esta molécula con distintos contaminantes, se ha observado un incremento en la incidencia de cáncer de piel en los humanos.

La contaminación atmosférica produce diferentes daños ambientales. El O3 daña cultivos en general afectando su crecimiento, pudiendo reducir la capacidad para tomar CO_2 de la atmósfera alterando en forma global a los distintos ecosistemas y el clima en general. La formación de nitrato y sulfato produce precipitaciones pluviales ácidas, modificando el pH del suelo y de los cursos de agua. La formación excesiva de nitratos en aguas, produce su eutrofización con la correspondiente pérdida de la calidad de aguas naturales.

En esta sección se estudiarán distintos aspectos de algunos de los gases más relevantes en el efecto invernadero, dejando para más adelante las transformaciones que experimentan en las distintas capas en las que se divide la atmósfera. También se detallarán las fuentes y sumideros principales de los mismos.

Dióxido de carbono:

La respiración de animales, plantas en el ciclo no fotosintético, incendios forestales, las emisiones volcánicas principalmente, son fuentes naturales de este gas.

Este gas, cuando sus fuentes no son naturales, se produce a través de la combustión de combustibles fósiles, que incluyen combustibles gaseosos, líquidos y sólidos, quema indiscriminada de regiones boscosas para fines propios de la agricultura, etc. Como se indicara

previamente, contribuye significativamente en el calentamiento global, lo que ha motivado distintas conferencias y congresos de los países para reducir los niveles de emisión industrial a tasas razonables. Este gas da cuenta de aproximadamente la mitad de la contribución de la actividad antrópica al calentamiento global. Las políticas de deforestación en regiones boscosas también significan la eliminación de sumideros naturales del CO_2.

En la naturaleza, el CO_2 es uno de los sustratos importantes en la fotosíntesis, así como su interacción con las aguas de los océanos donde se disuelve, produciendo cambios en el pH del medio.

El monitoreo de la concentración de CO_2 es un tema relevante en la química ambiental ya que es uno de los gases de efecto invernadero más importante a la fecha. Desde mediados del siglo XVIII hasta la primera década del siglo XXI, la concentración de este gas se incremento desde unos 280 ppm_V hasta aproximadamente 393 ppm_V.

Esto ha motivado una serie de conferencias internacionales, ya que la tasa de crecimiento ha sido entre 1995 y 2005 fue mayor a 1,9 ppm/año. En estas conferencias ha crecido el compromiso de los países por reducir este incremento con el fin de amortiguar el cambio climático con una componente antrópica importante.

Especies oxidantes en la tropósfera

Los procesos químicos en la atmosfera no son independientes entre sí, ya que existe una estrecha interrelación entre los que ocurren en la tropósfera y la estratosfera.

La tropósfera es la primera capa en recibir los gases emitidos por la actividad humana por encima de las concentraciones naturales originadas por la actividad biológica, biogeoquímica y orográfica.

Asociadas a las reacciones térmicas no hay que descartar el impacto de la radiación electromagnética de longitudes no filtradas por la capa de ozono en la estratósfera

Las principales especies oxidantes en la tropósfera incluyen a los radicales $HO^\bullet$, $HO_2^\bullet$, $Cl^\bullet$, $NO_3^\bullet$ y O_3. Sin embargo, el impacto de estas es de grado diferente. Así, las especies $HO^\bullet$ y O_3 son oxidantes más poderosos que las otras especies.

El radical $HO^\bullet$ participa en reacciones de oxidación en la atmósfera durante las horas de iluminación solar. Su fuente en regiones rurales proviene de la fotólisis del O_3 por acción de radiación de longitud de onda λ < 340 nm, formando átomos de O en estado excitado y una molécula de O_2. En su estado fundamental, el átomo de oxígeno se halla en un estado con dos electrones desapareados, $O(^3P)$, y el estado excitado mencionado en el estado donde los electrones están apareados, $O(^1D)$. Esta especie excitada reacciona con vapor de agua, formando radicales $HO^\bullet$ y por colisión con cualquier especie M presente en la atmósfera, se desactive térmicamente generando $O(^3P)$.

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2HO^\bullet$$

$$O(^1D) \xrightarrow{M} O(^3P)$$

Estas reacciones son competitivas, y esto determina que la eficiencia de la formación de $HO^{\bullet}$ es menor que la formación de $O(^3P)$, que vuelve a formar O_3. La formación de los radicales $HO^{\bullet}$ es cada vez menos eficientes en la atmósfera superior por la menor concentración de moléculas de H_2O. El $O(^1D)$ es la única especie en fase gaseosa que en la tropósfera es capaz de romper el enlace H-O en la molécula de agua para formar radicales $HO^{\bullet}$.

Esta situación cambia en las regiones urbanas, donde los mayores niveles de contaminación atmosférica están originados emisión de gases domiciliarios, fuentes móviles que incluyen automóviles, circulación de vehículos pesados, vehículos de transporte urbano, actividad industrial debido a pymes y/o industrias instaladas en el entorno de las ciudades, etc.

La emisión de acido nitroso (HONO) y presencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), son fuentes alternativas para la producción por vía fotoquímica de $HO^{\bullet}$ mediante las reacciones

$$HONO + h\nu \rightarrow HO^{\bullet} + NO^{\bullet} \qquad \lambda < 400\ nm$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet} \qquad \lambda < 370\ nm$$

A pesar de ser altamente reactivo, el radical $HO^{\bullet}$ no reacciona con los constituyentes mayoritarios de la tropósfera (N_2, O_2, CO_2 y aún H_2O), pero lo hace con muchas especies minoritarias o trazas. Estas reacciones con las especies minoritarias permiten establecer ciclos catalíticos que conducen a una concentración estacionaria del orden de 10^6 moléculas$\times$cm^{-3} en las horas en las que predomina la radiación solar.

Las transformaciones químicas y fotoquímicas de las distintas especies están acopladas de una manera que no se puede estudiar una especie sin hacer referencias a otras con las cuales interactúa, generando circuitos interrelacionados, a tal grado que cambios o perturbaciones de algunas de ellas pueden producir variaciones significativas en los tiempos de residencia y concentraciones de otras moléculas. Uno de los ejemplos muy estudiado es el metano, que es eliminado de la atmósfera a través de sus reacciones con el radical $HO^{\bullet}$. A su vez, la concentración del radical $HO^{\bullet}$ depende de la concentración de CO, que es un subproducto de la oxidación de metano y de la combustión incompleta de derivados del petróleo y de biomasa. Por otro lado, cambios en la concentración de metano influyen en la cantidad de ozono presente, de modo que el mismo modera la cantidad de $HO^{\bullet}$ que participa en su remoción de la atmósfera.

El CO es la especie más sencilla de los compuestos de carbono. Como tal reacciona con el radical hidroxilo según

$$CO + HO^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H^{\bullet}$$

$$H^{\oplus} + O_2 \xrightarrow{M} HO_2^{\bullet} \qquad rápida$$

En balance, $CO + HO^{\bullet} \rightarrow CO_2 + HO_2^{\bullet}$

El radical hidroxiperoxilo $HO_2^{\bullet}$ puede dar lugar a dos grupos de reacciones, una de ellas formando peróxido de hidrogeno y la otra, reaccionando con NO cuando este está presente en la atmósfera.

$$HO_2^{\bullet} \quad + \; HO_2^{\bullet} \quad \rightarrow H_2O_2$$
$$NO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \quad \rightarrow NO_2^{\bullet} + HO^{\bullet}$$

La reacción de NO_2 con $HO^{\bullet}$ conduce a la formación de HNO_3 en la tropósfera, siendo uno de los mecanismos posibles para la acidificación de las gotas de agua y la posterior lluvia ácida. Esta última reacción constituye uno de los sumideros de los radicales $HO^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$ y NO de la atmósfera.

En general, la importancia de las fuentes que involucran a los radicales $HO^{\bullet}$ y $HO_2^{\bullet}$ dependen de la naturaleza de las especias presentes en la atmósfera, de las regiones geográficas y de la presencia de luz. Algunas de las reacciones fueron presentadas previamente. Así, por ejemplo, si en la atmósfera hay presente formaldehido (HCHO), este se puede fotodisociar con radiación de λ < 370 nm dando lugar a la fuente del radical $HO_2^{\bullet}$ según el siguiente esquema,

$$HCHO \quad + \; h\nu \quad \rightarrow H^{\bullet} + HCO \quad \lambda < 370 \, nm$$
$$H^{\bullet} + O_2 \quad \overset{M}{\rightarrow} HO_2^{\bullet}$$
$$HCO + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + CO$$

Ozono troposférico

La presencia de O_3 en la tropósfera está vinculado con la presencia de CO, metano, compuestos orgánicos volátiles (VOC) y NO_x. Estos compuestos resultan tanto de la actividad biológica como antrópica. Este es un típico contaminante secundario, pues se forma por reacciones químicas en la tropósfera.

El O_3 en la tropósfera tienen un tiempo de vida media relativamente corto, pudiendo desaparecen entre unos pocos días hasta algunas semanas. Su concentración es mayor en aire urbano y en regiones donde se procesa la biomasa. Su distribución es variable, y depende de la concentración de los compuestos ya mencionados, así como de vapor de agua y radiación solar. Su concentración históricamente, se incremento entre 30 y 40% desde los tiempos preindustriales.

El mecanismo de formación del O_3 troposférico se asocia a la fotólisis en el aire de los NO_2. Desde hace más de medio siglo se ha sugerido el siguiente mecanismo

$$NO_2 + h\frac{c}{\lambda}(\lambda << 420 \, nm) \rightarrow NO + O(^3P) \qquad \Rightarrow \qquad O(^3P) + O_2 \overset{M}{\rightarrow} O_3$$

Esta última reacción es la fuente más importante de formación de O_3 en la tropósfera. Por otro lado, asociado con su vida media, el O_3 troposférico es activo químicamente tanto de día como de noche. Tanto en aire limpio o contaminado, la fotodisociación del O_3 troposférico es una de las fuentes más importantes para la formación de $HO^{\bullet}$.

Óxidos de nitrógeno NO_X

Estos compuestos resultan de distintos procesos químicos (por ejemplo, la quema de carbón y madera) y biológicos presentes en suelos. Su presencia en la estratósfera participa en mecanismos de catálisis de destrucción de ozono, por ejemplo, mediante Mecanismo I.

Las fuentes de N_2O natural y antrópica son comparables en sus niveles de producción. Las fuentes naturales están asociadas con los océanos, la oxidación química de amoníaco en aire y en suelos, siendo los procesos en suelos relevantes para su producción, particularmente en las regiones tropicales. Las fuentes antrópicas tienen su origen en las transformaciones biológicas de N_2 en N_2O, su emisión de suelos de cultivo, quema de la biomasa, ganadería y en la producción industrial.

Su concentración hacia mediados del siglo XVIII alcanzaba valores del orden de 270 ppb_V y actualmente es del orden de 320 ppb.

Su tiempo de residencia en la atmósfera es superior a los 100 años. Las reacciones fotoquímicas en la estratósfera contribuyen a su remoción de la atmósfera.

La presencia de NO y de NO_2 en horas de iluminación solar, el ozono se forma por fotólisis de NO_2 como se describiera previamente. Una vez que se ha formado el O_3, este reacciona con NO para regenerar NO_2, conformando un ciclo de reacciones que vincula a estas especies (Fig. 4.6).

A nivel del suelo, ocurren una serie de procesos asociados con la asimilación de los iones NO_3^- y NH_4^+, las reacciones de formación de amoníaco y de amonio, la nitrificación con la formación de nitrito a partir de amonio vía nitrato ($NH_4^+ \rightarrow NO_3^- \rightarrow NO_2^-$). Además de estos procesos son relevantes la desnitrificación, que consiste en la reducción anaeróbica del ión nitrato presente tanto en suelo como en aguas para dar nitrógeno según este esquema $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$ y la fijación de N_2 (como NO y NH_3). la que puede llevarse a cabo en forma química (abiótica) o biológica.

Este esquema de reacciones se muestra a continuación:

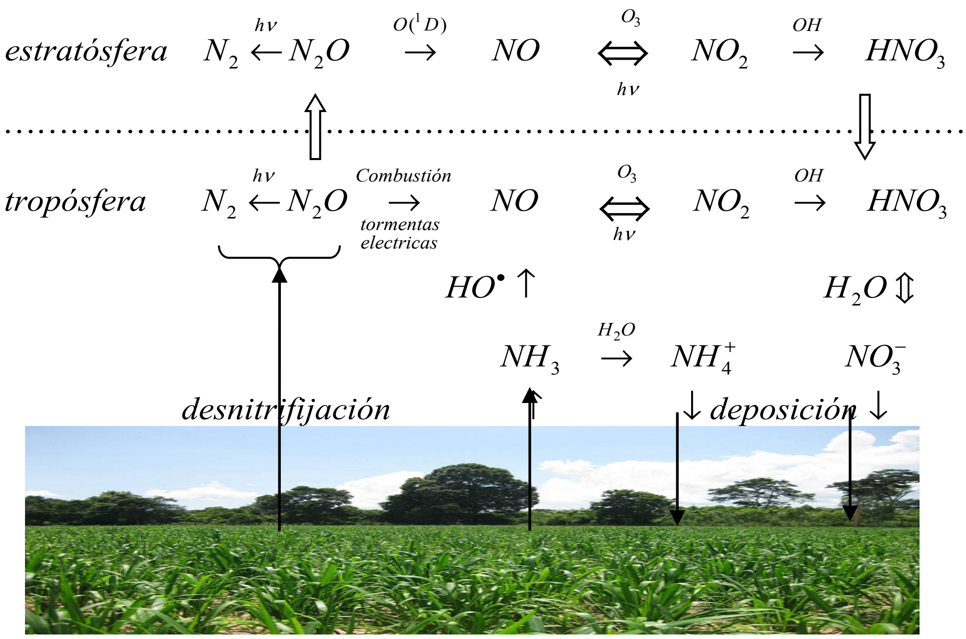


Fig. 4.6: Conjunto de procesos redox asociadas a las especies de nitrógeno en suelos y aire.

La desnitrificación se emplea en el tratamiento de aguas residuales para eliminar nitrato, ya que este anión no solo reduce la calidad del agua, sino que favorece la eutrofización.

El O_3 troposférico es fuente de $NO_3^{\bullet}$ en la atmósfera y su concentración es mayor en horas de la noche, pues el O_3 durante el día se fotodisocia.

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3^{\bullet} + O_2$$

El radical $NO_3^{\bullet}$ reacciona con compuestos orgánicos mediante abstracción de H de estos compuestos, formando radicales orgánicos, como se esquematiza en el siguiente proceso:

$$NO_3^{\bullet} + RH \rightarrow HNO_3 + R^{\bullet}$$

Otra posible reacción, en presencia de NO_2, podría conducir a la formación de N_2O_5, siendo esta reacción reversible, aunque no se le ha detectado en la atmósfera en concentraciones mensurables.

$$NO_3^{\bullet} + NO_2 \leftrightarrow N_2O_5$$

La posible presencia de este compuesto, de vapor de agua y partículas de aerosoles, ha sido propuesto como una fuente importante de HNO_3, la que tendría lugar mediante una reacción térmica, particularmente durante la noche.

$$N_2O_5 + H_2O \xrightarrow{aerosoles,\ superficies} 2HNO_3$$

Amoníaco

Es una de las especies relevantes la química de la atmósfera, y junto con el N_2 y el N_2O integra los más abundantes compuestos derivados del nitrógeno en aire. Su tiempo de residencia en la tropósfera es del orden de 10 días debido a la facilidad de ser adsorbido por cuerpos de aguas y suelos. Su concentración no es uniforme y varía entre 0,1 y 10 ppb_V.

Las fuentes más relevantes de este contaminante provienen de los desechos de animales, a partir de fertilizantes conteniendo derivados del amoníaco, emisiones industriales, etc. El amoníaco se emplea como refrigerante por su buena capacidad calorífica. Se usa en la producción de hielo, en la industria alimenticia, etc.

Bajo la forma de NH_4^+ se le encuentra en las regiones continentales en contacto con la tropósfera.

Metano

El metano es el hidrocarburo más abundante que está presente en la atmósfera. Este gas se produce en grandes volúmenes como consecuencia de la actividad agrícola-ganadera, en rellenos sanitarios, pantanos, como resultado de la actividad minera, quema de la biomasa, etc. Se estima que por año se producen y emiten hacia la tropósfera más de 6×10^{14} kg o 600 teragramos (Tg). (1 Tg=10^{12} g) Su concentración en 1750 era del orden de 700 ppb_V hasta alcanzar en 2012 un valor del orden de 1800 ppb_V. La concentración de metano en períodos

preindustriales se realiza evaluando su concentración en burbujas de aire atrapadas en hielos profundos en la Antártida.

El metano es removido de la atmósfera por acción del radical $HO^{\bullet}$. Participa en muchas reacciones en la atmósfera que conducen a la formación de CO_2. Comparado con el CO_2, el metano es más eficiente en el almacenamiento de energía térmica, por lo que su presencia tiene un impacto significativo en el calentamiento global, tal como se describiera previamente. Se estima que será el gas de efecto invernadero de mayor importancia hacia fines del siglo XXI.

Clorofluorocarbonos

Fueron introducidos como agentes refrigerantes por Thomas Midgley a principios de 1930, tal como se indicara en la Introducción de este texto.

Con anterioridad, muy pocos compuestos halogenados estaban presentes en la atmósfera, siendo el bromuro de metilo y cloruro de metilo los más representativos. Su concentración era muy baja.

Los clorofluorocarbonados sintetizados, por su inercia química en el ambiente, no presentaban problemas para la salud humana en forma directa. Esto determinó que fueran intensamente empleados como solventes, propelentes de aerosoles, etc. Por ser suficientemente inertes no reaccionan en la troposfera por lo que llega a la estratósfera. En esta región, por acción de la radiación UV, los freones se fotolizan generando átomos de cloro. En consecuencia, se convirtieron en agentes activos en el proceso de destrucción de la capa de ozono. En promedio, una molécula de este tipo de compuesto es capaz de iniciar la destrucción de al menos 10^5 moléculas de ozono. Por otro lado, estos compuestos contribuyen más intensamente al efecto invernadero, en factor del orden de 1,5 a 2×10^4 mayor que el CO_2.

La familia de los perfluorocarbonos (PFCs) son bastantes inertes, por lo que pueden persistir miles de años en la atmósfera superior. Esta persistencia está estrechamente relacionada con el hecho que los tiempos de residencia son mayores a los de otros contaminantes y por este motivo, constituyen una fuente significativa en el proceso de destrucción de la capa de ozono.

Desde principios del siglo XXI, la concentración de distintos clorofluorocarbonos se ha estabilizado o ha comenzado a disminuir.

Los halocarbonos incluyen, además de los clorofluorocarbonos (CFCs), a los hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) y a los hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), compuestos que en general poseen tiempos de residencia variables. Así, los clorofluorocarbonos (CFCs) poseen tiempos medios entre 45 a 100 años. Sus vidas medias oscilan en escalas de tiempo muy variables. Así, los $t_{1/2}$ de los HCFCs se encuentran entre 1 y 18 años y por su parte, los HFCs pueden persistir hasta unos 270 años en la atmósfera.



Fig. 4.7: Foto de modelo de la molécula diclorodifluorometano.

Sin embargo, los HFCs y PFCs (conocidos como Freones) constituyen un tema relevante en el marco del cambio climático. Los HFC se emplean en equipos de aire acondicionado, espumas y aerosoles. La demanda de la sociedad conlleva la búsqueda de condiciones confortables de vida. La refrigeración y los sistemas de ventilación con aires acondicionados constituyen fuentes modernas de confort, causando un incremento en la fabricación y empleo intensivo de este tipo de refrigerantes.

Los HCF poseen tiempos de vida corta por lo que los países están realizando esfuerzos crecientes para disminuir su producción y uso. Aunque los HCF no dañan la capa de ozono, su eliminación tendría un efecto significativo sobre el calentamiento global, ya que tienen potencial varios miles de veces mayor que el CO_2, aún cuando su concentración es mucho menor comparativamente.

Los HFC se degradan en la troposfera. Estos compuestos tienen un átomo de H frente a los CFC, el cual puede ser abstraído en la troposfera por reacción con el radical $HO^{\bullet}$, que es el mecanismo que contribuye fuertemente a su desaparición en esta región de la atmósfera.

El 14 de octubre de 2016, en el marco de la 28va Encuentro de Kigali, Ruanda, representantes de 197 países acordaron la disminución progresiva de los HFC, esperándose que la producción y su empleo se reduzca cerca de un 85% hacia 2036 y su eliminación total para fines del siglo XXI. En el acuerdo se estima que los países más ricos deben reducir la producción y uso en un 10% para 2019 en relación con aquellos existentes en el período 2011-2013. Los países en desarrollos y las economías emergentes (BRICS) deben en un 10% para 2032 en comparación al período 2020-2022 y en un 85% para 2047. Para otros países de menor desarrollo debe finalizar su empleo desde 2028 hasta alcanzar un 10% para 2032 comparada con el período 2024-2026 y hasta un 85% para 2047. Este acuerdo modifica el Protocolo de Montreal y su aplicación podría evitar que la temperatura media potencial durante los próximos 100 años sea menor a 0,5 °C.

Estos cambios en los sistemas de producción y uso de esta familia de compuestos obligarán a generar sistemas de refrigeración más eficientes para los próximos 20 años.

Entre alternativas a los refrigerantes se incluyen las hidrofluoroolefinas (HFO) que es apoyado por Greenpeace por tener un potencial mucho menor en el calentamiento global.

Sulfuro de carbonilo (OCS)

La fuente principal de este compuesto proviene de la emisión directa de océanos y de la actividad antropogénica, así como por las transformaciones químicas del CS_2 y sulfuro de dimetilo (DMS) emitidos desde océanos, así como el CS_2 de origen antropogénico. El tiempo de residencia del OCS, estimado en unos 6 años, es la razón por la cual alcanza la estratósfera y a la vez es mayor que la del CS_2 y DMS. A diferencia de otros compuestos derivados del azufre de origen antrópico (como el SO_2 por ejemplo), el OCS puede alcanzar la estratósfera donde por fotólisis y reacciones de oxidación con átomos de O produce SO_2. Luego esta especie es oxidada por radicales $HO^\bullet$ para formar ácido sulfúrico y así formar aerosoles a base ácido sulfúrico. Por otro lado, el SO_2 es inyectado directamente en la estratósfera por emisiones volcánicas, donde puede sufrir las mismas reacciones y contribuir a formar aerosoles en la estratósfera. Su concentración ha sido estimada alcanza los 4,6 Tg en la tropósfera y unos 0,6 Tg en la estratósfera. Los sumideros de OCS pueden ser suelos, plantas y por reacciones con el radical $HO^\bullet$.

En la Fig. 4.7 se esquematizan estos procesos y la interrelación entre ellos.

El DMS se origina por la actividad biológica del fitoplancton marino. En la atmósfera reacciona con los radicales $HO^\bullet$ y $NO_3^\bullet$ para dar SO_2 y otras especies de S(IV) como el ácido metanosulfónico.

El SO2 es uno de los contaminantes predominantes de origen antrópico. En las regiones no contaminadas, su concentración se halla entre 20 y 50 ppt_V, a diferencia de las regiones urbanas, donde se registran valores de varios cientos de partes por mil millones.

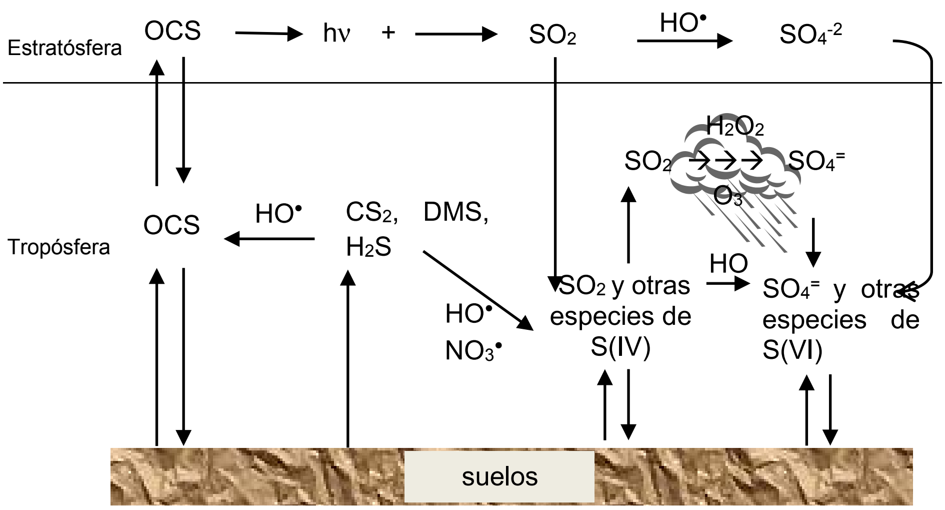


Fig. 4.8: Esquema de las transformaciones que experimentan compuestos de azufre en la tropósfera y en la estratósfera

Compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles (VOCs y SVOCs)

En este grupo de sustancias, presentes en la tropósfera se describen, principalmente, a todos aquellos compuestos de carbono distintos del CO, del CO_2, carburos metálicos, ácido carbónico, carbonatos y carbonato de amonio que pueden participar en reacciones fotoquímica (https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds). La concentración de estos compuestos puede variar entre 10^{-9} ppb_V hasta 10^{-12} ppt_V. Según la EPA no deben incluirse en este listado a todas aquellas sustancias que tienen una muy baja reactividad fotoquímica. Estos compuestos juegan un papel muy importante en la atmósfera, razón por la cual son sustancias son objeto de estudios constantes desde que la década de 1970. Actualmente, se han detectado más de cien mil compuestos orgánicos en el aire, razón por la cual, al estar presentes en bajas concentraciones, se requiere del empleo de técnicas analíticas que posean alta sensibilidad y precisión.

Debido al papel que se le asigna a la volatilidad, se busca correlacionar esta propiedad con la temperatura de ebullición, que puede a su vez servir de base para su clasificación. De esta forma se incluyen hidrocarburos (alifáticos saturados y no saturados, aromáticos, derivados halogenados, etc.), los cuales pueden volatizarse bajo condiciones ambientales intramuros. Los VOCs presentan a 298 K presiones de vapor mayores a 10 Pa ($>10\times10^{-5}$ atm) y hasta temperaturas de ebullición del orden de 260 °C o menos de 15 átomos de carbono en su estructura. Los compuestos orgánicos semivolátiles (SVOCs) no cumplen con las consideraciones previas.

Las emisiones industriales, principalmente petroquímica y refinerías de petróleo, y vehicular constituyen las fuentes más relevantes de los VOCs. Las emisiones industriales son, en proporción de mayor volumen que las originadas en el tránsito vehicular. Esto no excluye a los solventes que están presentes en calefacción de viviendas, pinturas sintéticas, insecticidas, tintas, cosméticos, etc. Este segundo grupo de VOCs se originan como parte de la actividad cotidiana desarrolladas dentro de las viviendas (aire intramuros) con intercambio con el exterior (aire extramuros).

Estos compuestos se incorporan en la atmósfera como resultado de los gases emitidos por autos, o los solventes presentes en las pinturas, o en el proceso de cocción, trabajos de jardinería, etc. Las sustancias que se incorporan no solo son hidrocarburos, sino que incluyen esteres, éteres, amidas, así como productos de la actividad vegetal, que produce enormes cantidades de compuestos orgánicos altamente reducidos entre los que se incluyen isoprenos, terpenos, etc.

Los intervalos de velocidades (máximo y mínimo) de emisión estimadas expresadas en $Tg.año^{-1}$ (con 1 $Tg=10^{12}$ g) se muestran en la Tabla 4.3. En general, estos números están sujetos a incerteza variable y relativamente importante.

Tabla 4.4:: Velocidades de emisión mínima y máxima en Tg.año^{-1}. Los valores entre paréntesis son los estimados en promedio. Fuente: Ralf Koppmann (Editor), Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, by Blackwell Publishing Lt, Oxford, Reino Unido, (2007)

Fuente	Tipo de VOCs	Velocidad de emisión
Combustible fósil	Alcanos	15-60 (*28*)
	Alquenos	5-25 (*12*)
	Aromáticos	10-30 (*20*)
Quema de biomasa	Alcanos	7-30 (*15*)
	Alquenos	10-30 (*20*)
	Aromáticos	2-10 (*5*)
Plantas	Isopreno	200-1800 (*460*)
	Monoterpenos	50-400 (*140*)
	Otros VOCs	150-2400 (*580*)
Océanos	Alcanos	0-2 (*1*)
	Alquenos	3-12 (*6*)

La velocidad total de emisión de los VOCs ha sido estimada a unos 1300 Tg. año^{-1}, de los cuales, del orden 8 % corresponden los hidrocarburos de origen antropogénico y de los océanos, mientras que el 92% restante son las originados por plantas terrestres.

En cuanto a la tasa de emisión antropogénica por región, se observa que esta ha disminuido en regiones de la Unión Europea (de aproximadamente 12 a 7 Tg. año^{-1} en el período 2000-2010) y Estados Unidos (entre 35 y 14 Tg. año^{-1} en el período 1970-2000), pero se ha incrementado en países como China (entre 10 y 14 Tg. año^{-1} en el período 1990-2015).

La cantidad de VOCs emitidos varía en función de la fuente. En la Fig. 4.9 se muestra como se distribuye la cantidad global de VOCs en Gg. año^{-1} según su origen,

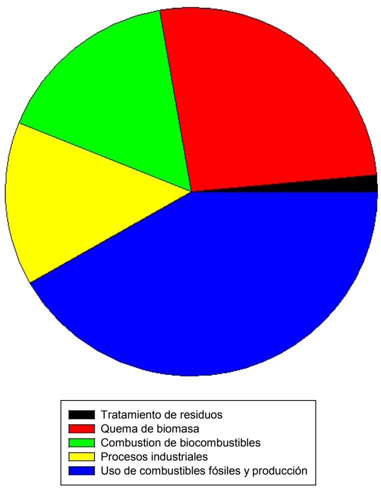


Fig. 4.9: Distribución porcentual de los VOCs antropogénicos hallados en la atmósfera sobre un total detectado de aproximadamente 186000 Gg.año^{-1} distribuidos en (a) 1,5 % resultante del tratamiento de residuo (b) 26,3 % de la quima de biomasa (c) 16,2% de la combustión de biocombustibles (d) 14,4 % de procesos industriales (e) por el uso y producción de combustibles, identificadas por los colores correspondiente al pie de la Figura. *Fuente: EDGAR (2005) EDGAR 32FT2000 dataset. http://www.mnp.nl/edgar/model/ v32ft2000edgar*

La Organización Mundial de la Salud (OMS), World Health Organization, en su reporte de 1989 divide a los VOCs en dos grandes categorías en función de su temperatura de ebullición, los muy volátiles (VVOCs), tales como propano, butano, cloruro de metilo que poseen una temperatura de ebullición en el intervalo 0 °C y 50-100 °C, diferenciándolos de los VOCs que incluyen entre otros aldehídos, como el formaldehido, d-Limoneno, tolueno, acetona, alcohol isopropílico, hexanal. La temperatura de ebullición de estos compuestos se encuentra en el

intervalo 50-100 °C y los 260 °C. (https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#8).

La gran mayoría de estas sustancias contribuyen a la formación de contaminantes secundarios en la atmósfera y contribuyen, a través de procesos inducidos por a generar el conocido smog fotoquímico. La interacción de la radiación electromagnética con distintas sustancias genera radicales, que, por su carácter altamente reactivos, como lo es el $HO^•$ reaccionan químicamente dando nuevas sustancias, como por ejemplo, NO_x, O_3, aldehídos y peroxiacilnitratos (PANs), así como nuevos radicales de reactividad variable que generan reacciones de complejidad también variable, conduciendo a especies que pueden ser dañinas para la salud en general.

La especie $HO^•$ es la más importante en los procesos de oxidación de los VOCs, mientras que la oxidación de los alquenos tiene lugar en presencia de ozono. La oxidación de hidrocarburos (RH) conducen a la formación de radicales alquilperóxidos ($RO_2^•$).

$$RH + HO^• \rightarrow R^• + H_2O \quad \Rightarrow \quad R^• + O_2 \xrightarrow{M} RO_2^•$$

La formación del radical $RO_2^•$ es bimolecular, por lo que es necesario un tercer cuerpo (M) para que tome la energía en exceso y se estabilice el radical.

En presencia de NO tiene lugar el proceso

$$RO_2^• + NO \rightarrow RO + NO_2 \xrightarrow{M} RONO_2^•$$

La IUPAC dispone de una serie de valores de las constantes de velocidad de las reacciones y su dependencia de la temperatura. Algunos ejemplos como los previamente indicadas se listan en la Tabla 4.5,

Tabla 4.5: Ejemplo de reacciones de interés atmosférica con sus respectivas constantes de velocidad y su dependencia con la temperatura. (IUPAC -Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation, http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk)

Reacción	$k_{298\,K}$ /cm-. molécula^{-1}. s^{-1}	k=A×exp(-B/T) (intervalo 200-300 K)
$HO + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	$k = 6.4 \times 10^{-15}$	$k = 1.85 \times 10^{-12} \exp(-1690/T)$
$HO + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5$	$k = 2.4 \times 10^{-13}$	$k = 6.9 \times 10^{-12} \exp(-1000/T)$
$HO + C_3H_6 + M \rightarrow C_3H_6OH + M$	$k = 1.0 \times 10^{-10}$	$k = 2.7 \times 10^{-11} \exp(390/T)$
$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$ (k_1) $CH_3O_2 + NO + M \rightarrow CH_3ONO_2 + M$ (k_2)	$k=k_1+k_2$ $k = 2.4 \times 10^{-13}$	$k = 6.9 \times 10^{-12} \exp(-1000/T)$
i-$C_3H_7O_2 + NO \rightarrow i$-$C_3H_7O + NO_2$ (k_1) i-$C_3H_7O_2 + NO + M \rightarrow i$-$C_3H_7ONO_2 + M$ (k_2)	$k = 9.0 \times 10^{-12}$ $k_2/k = 0.042$ a 1 bar	$k = 2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$
$HO_2 + C_6H_5C(O)O_2 \rightarrow O_2 + C_6H_5C(O)OOH$ (k_1) $\rightarrow O_3 + C_6H_5C(O)OH$ (k_2) $\rightarrow O_2 + HO + C_6H_5C(O)O$ (k_3)	$k=k_1+k_2+k_3$ $k= 3.7 \times 10^{-11}$ $k_1/k= 0,65$; $k_2/k= 0,15$ $k_3/k= 0,20$	1.1 x 10-11 exp(364/T)

Un esquema de reacciones de interés en la tropósfera, relacionado con los procesos ya vistos son los que conducen a la formación de nitratos de peroxiacilo, PANs. El PAN es la molécula más simple de la familia de los nitratos de peroxiacilo y la que está presente en mayor

concentración en la tropósfera. La estructura general de los PANs se esquematiza a continuación

$$\underset{PAN}{\overset{\overset{O}{||}}{CH_3COONO_2}} \quad y \quad \underset{nitrato\ de\ peroxiacilo}{\overset{\overset{O}{||}}{RCOONO_2}}$$

Los PANs son indicadores de la extensión de la fotoquímica que involucra a los VOCs y a los NO_x, ya que participan en la formación de ozono troposférico. Químicamente, los PANs son sustancias tóxicas, particularmente a altas concentraciones, irritantes, que se disuelven en agua, razón por la cual son lacrimógenos y generan malestar en los ojos. Su abundancia facilita su transporte a grandes distancias y su descomposición aporta NO_2 a la tropósfera *(Fuente: Ralf Koppmann (Editor), Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, (2007), by Blackwell Publishing Lt, Oxford, Reino Unido)*.

Los nitroalquilos simples son relativamente estables en la atmósfera superior. Sin embargo, en estado puro, son térmicamente inestables a temperatura ambiente y sus productos pueden ser explosivos, por lo que no generalmente no se les aísla en forma de líquidos.

Las reacciones en la que se forman los PANs se describen a continuación,

$OH + VOC\ (+ O_2) \rightarrow RO_2$ (1)

$RO_2 + NO \rightarrow ROONO^*$ (2)

$ROONO^* \rightarrow RO\bullet + NO_2$ (3a)

$ROONO^*\ (+M) \rightarrow RONO_2^*$ (nitrato orgánico) (3b)

$RO_2 + NO_2 \leftrightarrow ROONO_2$ (nitrato de peroxiacilo) (4,−4)

$RO + O_2 \rightarrow R'CHO + HO_2$ (5)

$R'CHO + OH\ (+O_2) \rightarrow R'C(O)OO\bullet + H_2O$ (6)

$R'C(O)OO\bullet + NO_2 \leftrightarrow R'C(O)OONO_2$ (nitrato de peroxiacilo, PANs)

El acetaldehído es uno de los precursores comunes en la producción de PAN según el esquema siguiente:

$OH + CH_3CHO \rightarrow CH_3C{=}O + H_2O$

$CH_3C{=}O + O_2 + M \rightarrow CH_3C(O)OO + M \quad k = 3.2\times10^{-12}\ cm^3 molecula^{-1}\ s^{-1}$

$CH_3C(O)OO + NO_2 \leftrightarrow CH_3C(O)OONO_2$ (PAN)

La reacción que conduce a la formación de PAN es reversible, siendo su descomposición térmica una de los sumideros de este compuesto en las condiciones existentes en la tropósfera. La velocidad entre el PAN y el radical HO• es más lenta que la descomposición térmica, cuyo $k < 3\times10^{-14}\ cm^3 \cdot molécula^{-1} \cdot s^{-1}$ a 298 K, tal como ha sido reportado en la literatura. (Fuente: Talukdar, R. K., J. B. Burkholder, A.-M. Schmoltner, J. M. Roberts, R. R. Wilson, and A. R. Ravishankara, "Investigation of the Loss Processes for Peroxyacetyl Nitrate in the Atmosphere: UV Photolysis and Reaction with OH," J. Geophys. Res., 100, 14163-14173 (1995) y Talukdar, R. K., S. C. Herndon, J. B. Burkholder, J. M. Roberts, and A. R. Ravishankara, "Atmospheric Fate of Several Alkyl Nitrates. Part 1: Rate Coefficients of the Reactions of Alkyl Nitrates with Isotopically Labelled Hydroxyl Radicals," J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 2787-2796 (1997)).

4.4 Material particulado en la atmósfera. Aerosoles

Previamente se estudiaron los fenómenos de transporte asociados con los distintos tipos de aerosoles, así como la clasificación y los efectos asociados de la presencia de este tipo de partículas sobre la salud.

Analizaremos algunos efectos adicionales sobre los aerosoles.

Los estándares sobre la calidad del aire evolucionaron desde considerar masa total de material particulado hasta su clasificación en términos de su tamaño, analizando la masa total de material suspendido de 10 μm en tamaño hasta 2,5 μm o menores: PM_{10}, $PM_{2,5}$ o PM_1.

Los mecanismos de formación permiten dividir al material particulado en dos grandes categorías

- ✓ Primarios, que corresponde a las que son emitidas a la atmósfera en forma directa, por procesos mecánicos tales como abrasión, suspensión, arrastre de gotitas de agua de mar hacia el aire, hollín resultante procesos de combustión incompletas. Las partículas "gruesas" se generan en procesos mecánicos, mientras que en los de combustión las más "finas" o $PM_{2,4}$ y PM_1.
- ✓ Secundarios, que se producen en el seno de la atmósfera a partir de la conversión de precursores de volatilidad variable. Son partículas que al resultar de procesos de nucleación su diámetro es menor a 1 μm.

Tabla 4.7: Contenido de emisiones de distinto origen. (Fuente: Jacobson, Mark Z. Air pollution and global warming: history, science, and solutions. – 2nd ed, Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2012

	Emisiones marinas	Emisiones de partículas de polvo	Emisiones volcánicas	Combustión de biomasa y biocombustibles	Combustión de combustibles fósiles para uso en energía y transporte	Combustión de combustibles fósiles y materiales metálicos para industrias
Negro de carbón-hollín			✓	✓	✓	✓
Compuestos orgánicos	✓	✓	✓	✓	✓	✓
NH_4^+				✓	✓	✓
Na^+	✓	✓	✓	✓		✓
Ca^{+2}	✓	✓	✓	✓		✓
Mg^{+2}	✓	✓	✓	✓		✓
K^+	✓	✓	✓	✓		✓
SO_4^{-2}	✓	✓	✓	✓	✓	✓
NO_3^-				✓		✓
Cl^-	✓	✓	✓	✓		✓
Si		✓	✓		✓	✓
Al		✓	✓		✓	✓
Fe		✓	✓	✓	✓	✓

En la Tabla 4.8 se presentan los tipos de partículas más frecuentes en la atmósfera como función de sus diámetros y algunas técnicas empleadas para su estudio. Este listado no es completo. Las dimensiones límites de las partículas son aproximadas.

En este esquema se incluyen dos términos, niebla y neblina, cuya diferencia no se sustenta en el fenómeno que se basa en la densidad de gotas de agua presentes en el aire. Esta diferencia en densidades de gotas de agua determina la visibilidad a distancias del orden de 1 km o mayores. Se habla de niebla cuando la visibilidad es de 1 km y de neblina cuando la misma es superior a esta distancia. Por otro lado, la neblina permite una alta penetración de la luz solar, pero este no es el caso cuando se está en presencia de la niebla.

La nucleación en la tropósfera es objeto de numerosos estudios para alcanzar una compresión detallada de la formación de partículas secundarias. Los desarrollos en técnicas sensibles para medidas de dimensiones al nanómetro introducidas en los últimos 20 años han permitido comprender en mayor profundidad la distribución en el tamaño de las nanopartículas en la atmósfera y de las sustancias gaseosas que participan del proceso de nucleación.

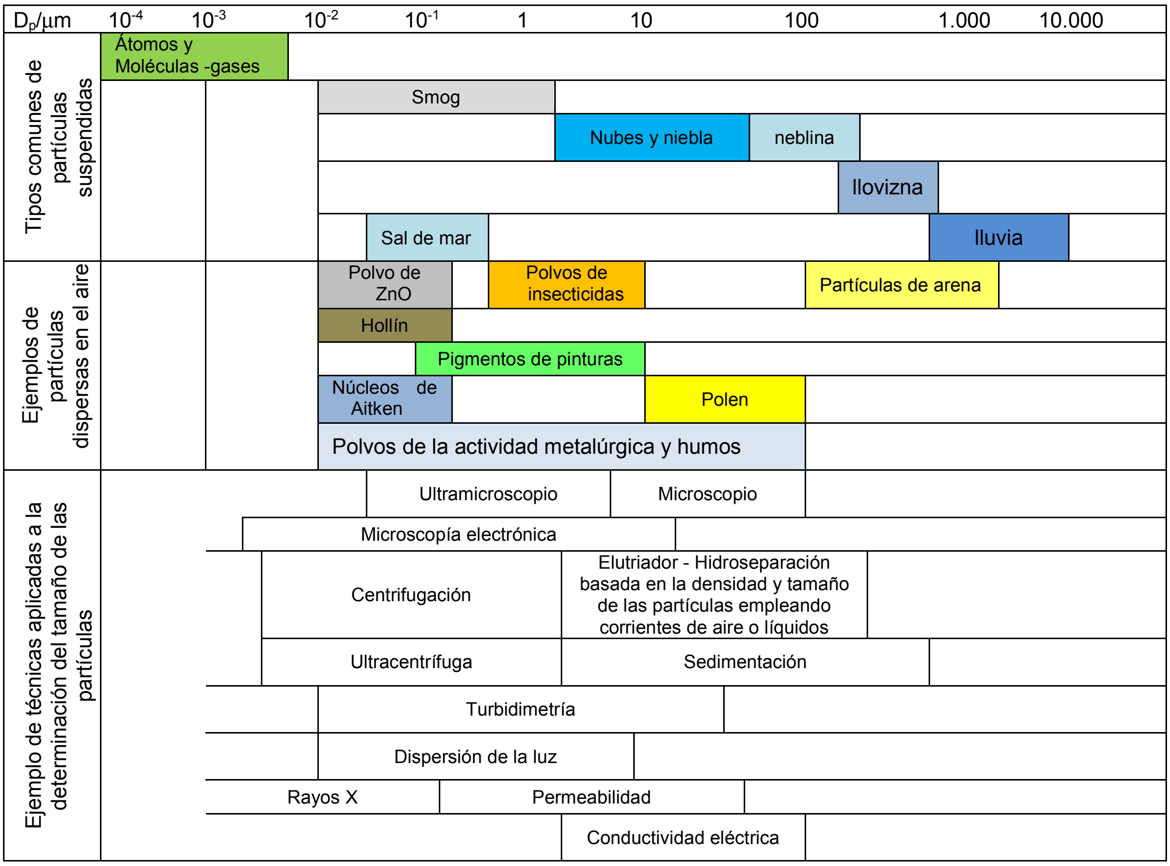
Entre las hipótesis que se han planteado figura la formación de agregados termodinamicamenteestables cuyas dimensiones son del orden de 1 nm. Estos agregados crecen hasta unos 5-20 nm en función de la existencia de vapores que puedan condensar, constituyendo una de las fases del mecanismo de nucleación. Estas partículas, a su vez pueden facilitar la formación de gotas. Este efecto depende de la relación $p/p^* = \exp[2\gamma/r.RT]$, siendo p^* la presión de vapor de la sustancia pura a la temperatura T, γ la tensión interfacial y r el radio de la partícula a la temperatura T (A.L. Capparelli, Fisicoquímica Básica, EDULP,2011). Esta relación, conocida como ecuación de Kelvin, muestra que la presión de una gota $p>p^*$, y la diferencia crece cuanto menor sea el radio r de la partícula o agregado. El valor de p^* corresponde a la sustancia pura sobre una superficie plana. El sustrato que constituye el aerosol puede ser un compuesto químico inorgánico derivado del ácido sulfúrico (ver Fig. 4.8) o una sustancia orgánica poco volátil que puede resultar de la oxidación de terpenos presentes en la atmósfera (Fuente: M. Kulmala, H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.-M. Kerminen, W. Birmili, P.H. McMurry, *Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations*, Aerosol Science 35 (2004) 143–176)

La velocidad de crecimiento de las nanopartículas varía de región a región y en las capas de la atmósfera. La velocidad de formación de nanopartículas de hasta unos 3 nm es mayor en las áreas urbanas por un factor 100 y aún 1000 superior a las detectadas en otras regiones.

El análisis de los posibles sumideros de partículas en la atmósfera supone al menos tres mecanismos que dependen de su tamaño o dimensiones:

- sedimentación o depositación seca, para partículas grandes de más de 100 nm,
- depositación húmeda (lluvia) para partículas de alrededor de 100 nm,
- coagulación con otras partículas para partículas pequeñas, que se observa en las partículas de Aiken, 20-100 nm de tamaño. (M. Kulmala, H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.-M. Kerminen, W. Birmili, P.H. McMurry, *Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations*, Aerosol Science 35 (2004) 143–176).

Tabla 4.8: Características de las partículas más comunes en la atmósfera, dispersión y técnicas de detección de los distintos tipos de partículas. Fuente: David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. Adaptado de "Characteristics of Particles and Particle Dispersoids", CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition. Los núcleos de Aitken son aquellos promotores de la formación de nubes cuando la atmósfera está sobresaturada con vapor de agua. Esta hipótesis fue propuesta en 1897 por el científico escosés John A. Aitken (1839-1919. (fuente: J.A. Aitken, *On some nuclei of cloudy condensation*. Transactions of the Royal Society, vol. 39, no 3, 1898, p. 15-25)



Efectos de los aerosoles sobre el ambiente

En general, estas partículas poseen el potencial para afectar el balance de la radiación terrestre, la biota y la salud humana en particular.

Un ejemplo interesante es la situación de la producción de carbón en algunas regiones de Europa. Polonia es un ejemplo paradigmático, lo mismo ocurre con Inglaterra montada en la revolución industrial del siglo XVII-XVIII. La explotación masiva de grandes yacimientos de carbón contaminó en forma extensiva distintas regiones, y la presencia de material particulado suspendido de distintas dimensiones provocaron daños muy importantes en la salud de sus habitantes, así como en bienes materiales. A pesar de las recomendaciones de los organismos internacionales incluyendo los propios de la Unión Europea, Polonia continúa explotando sus minas de carbón por la importancia económica que posee esta minería para ese país.

Polonia no es el único caso, tal como puede consultarse en el trabajo de Z. D. Boren para Green Peace International (http://energydesk.greenpeace.org/2015/06/25/). En la Fig. 4.10a puede observarse la formación de smog y en la Fig. 4.10b, se comparan los fallecimientos en distintos países resultantes de la contaminación por carbón presente en la atmósfera con la

resultante de accidentes de tránsito. El término "smog" se origina en la combinación de dos palabras inglesas: *smoke* (humo) y *fog* (niebla). Una situación muy severa se produjo a fines de 1952, cuando la presencia de smog se tradujo en un enfriamiento del aire en época invernal y la población hizo un uso intensivo de carbón de baja calidad y alto contenido de compuestos azufrados. La inversión térmica (capas de aire caliente sobre la capa superficial más fría) estuvo asociada con este fenómeno y constituyó una trampa natural para los gases contaminantes emitidos de hogares e industrias. El resultado fue que, en menos de una semana, murieron más de 4000 personas, particularmente ancianos y niños y en los meses posteriores, hasta marzo de 1953, fallecieron más de 8000 habitantes que se sumaron a los registrados en diciembre de 1952. Las muertes en este período conocido por la *Gran Niebla* estuvieron relacionadas con infecciones de las vías respiratorias, distintos tipos de bronquitis y niveles insuficiente de oxígeno en la sangre (hipoxia). La visibilidad era muy baja dificultando el transporte en todas sus manifestaciones. Los registros de este evento también señalan que en los teatros no se podía ver la obra montada en el escenario, extraviarse en las calles, etc. Sin embargo, la introducción de normativas exigentes (Clean Air Act - 1956) tendientes a eliminar el empleo de carbón para la calefacción redujeron estos fenómenos en ese país, y la calidad del aire comenzó a mejorar sistemáticamente desde 1960. Es interesante mencionar que los efectos de la contaminación del aire en Londres, tienen registros que se remontan hasta mediados del siglo XVI. Como anécdota, la reina Isabel I prohibió durante su reinado el uso de carbón en las cercanías del palacio de Westminster.

En el siglo XVII, John Evelyn (1620-1706) escribió *Fumifugium* (1681) uno de los primeros documentos de sobre la contaminación del aire y de su impacto sobre la salud. Evelyn era un escritor de amplia cultura, pero no científica, pero sus propuestas para resolver los problemas de contaminación fueron simples, claras y dirigidas al núcleo del problema. La primera propuesta implicaba reemplazar combustibles más limpios que los empleados en su época. La segunda incluía separar desplazar las fuentes de contaminación industrial de la población que debía sufrirla. Ambas propuestas fueron de una avanzada en su época y poseen un carácter actual por la idea de emplear las tecnologías más limpias posibles. Las ideas centrales de su estudio están enunciadas en las distintas legislaciones modernas para mejorar la calidad del aire. En su documento, compara la calidad del aire de la campiña inglesa con la de Londres, cuyas nubes eran tan densas que los rayos del sol difícilmente las penetraban y el olor era tan desagradable que los viajeros podían reconocer que estaban a corta distancia de la ciudad. Su comprensión del problema sobre la salud le llevó a escribir que esa atmósfera era responsable de tantos muertos en un año como la que se podría registrar en áreas de aire limpio en varios cientos de años tal como lo escribiera en su manuscrito ***Fumifugium***: *"So it is that it kills more people in the city in one year than the country air could in several hundred*".

Polonia y varios países de la ex Unión Soviética constituyen otras regiones donde la contaminación del aire se registra desde hace varios siglos y donde los progresos no han sido tan significativos como en Londres. La importancia económica del carbón es un factor

determinante para su explotación más allá de lo razonable para el mantenimiento de la calidad del aire.

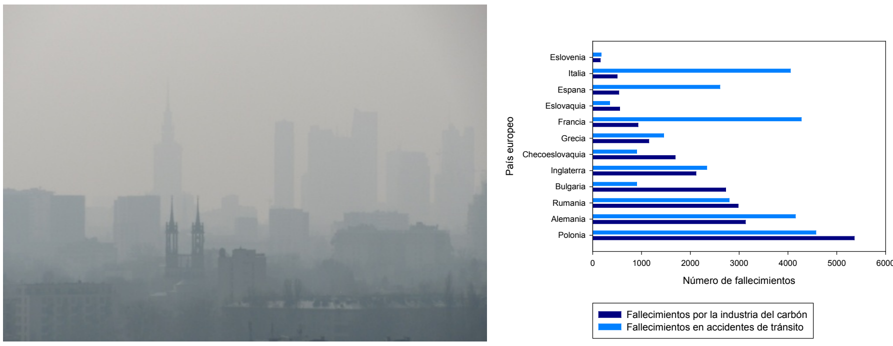


Fig. 4.10: (a) Formación de smog en una ciudad de Polonia (fuente: http://energydesk.greenpeace.org/2015/06/25/polands-smog-crisis-europes-most-polluted-country-in-trouble-with-the-eu, Zachary Davies Boren: Silent Killers (Greenpeace, 2013) (b) Fallecimientos en países de Europa como consecuencia de la industria del carbón y de accidentes de tránsito.

Previamente se detalló el impacto de la contaminación asociada con partículas de distintas dimensiones, como lo son las de hollín. El efecto sobre las vías respiratorias es conocido desde la antigüedad, pero se halla descrito con mayor precisión en el manuscrito de Evelyn, quien afirmaba:

> This plague of a smoke is truly intolerable because, although it does not kill at once, it is deadly and to slowly perish is worse than death itself. Is there any other place on Earth where such coughing and snuffling is to be heard as in the churches and assemblies of London, where the barking and spitting is incessant? Hence, the pestilence for man and beast alike. And where else is the cause of this to be found than in that infernal vapour that accompanies the air. The pollution fills our lungs, penetrating their very substance. As we breathe it in the vapours irritate our vocal cords, making them rough and dry so that they can neither properly contract or dilate to allow for changes in voice.

Estos antecedentes muestran que existe una relación estrecha entre el tamaño de las partículas y el efecto sobre la salud humana. El ingreso a un humano de la fracción que puede ser inhalada tiene lugar a través de las vías respiratorias. Dependiendo de los tamaños de estas partículas, estas quedan retenidas en distintas regiones del aparato respiratorio. Así, aquellas con dimensiones de 5 μm son retenidas en las vías superiores (fosas nasales y la faringe), las de dimensiones entre 1 a 5 μm en la región intermedia y son eliminadas por las secreciones mucosas, mientras que las partículas de 1 μm o menores penetran los sacos alveolares de los pulmones, siendo eliminadas por vía sanguínea o por el sistema linfático y/o macrófagos alveolares, que poseen una alta capacidad fagocitaria.

Desde la década de 1970 se ha reconocido la importancia del $PM_{2,5}$ sobre el incremento de enfermedades respiratorias y muertes por sobre las partículas de mayor tamaño, incluyendo de manera general a las partículas asociadas a la problemática de calidad del aire.

CAPÍTULO 5
Química y fisicoquímica de suelos y aguas subterráneas

5.1 Introducción

En general, los suelos son sistemas multifásicos donde tienen lugar un número incontable de reacciones químicas, de procesos bioquímicos e hidrogeológicos que son relevantes para los procesos vitales.

Desde el punto de vista químico y fisicoquímico los suelos son sistemas vivos, abiertos complejos y dinámicos. Están constituidos de multicomponentes (agua, aire, materiales sólidos y organismos vivos) que intervienen en procesos asociados con flujos de materia y energía entre los distintos compartimientos ambientales. La "fase" sólida está constituida por una mezcla de materiales orgánicos y minerales. Los suelos poseen una alta porosidad que permite la presencia de soluciones acuosas y gases.

El transporte vertical de agua penetra en las distintas capas arrastrando sustancias (inorgánicas y orgánicas) que se *adsorben* en la estructura del suelo y a la vez, la estructura porosa favorece los fenómenos de *capilaridad* (ascenso vertical).

El fenómeno que conduce a la formación de suelos se denomina *meteorización*, que produce alteraciones en las rocas en contacto con el agua, aire y seres vivos.

5.2 Estructura de los suelos

A diferencia de las rocas, las transformaciones naturales vinculadas al proceso evolutivo de los suelos, generan una estructura vertical estratificada o perfil. En el estudio de suelos, se habla en estos casos de horizontes o capas, que se distinguen del contenido de material como resultado de distintas "transformaciones de energía y materia, y el mismo presenta capacidad para soportar plantas enraizadas en un ambiente natural" (Soil Survey Staff, *Keys to Soil Taxonomy*, United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Services, 2006). Los horizontes se diferencian por el color, textura, estructura, composición, etc., donde el transporte vertical juega un papel significativo en la

dinámica de los mismos. El perfil se extiende desde la superficie del suelo hasta su matriz mineral o roca.

En un suelo evolucionado o bien formado, se pueden observar los siguientes horizontes, ordenados desde la superficie hasta la roca como O, A, B ,C y R. Sin embargo, en el documento *Keys to Soil Taxonomy* ya citado, se mencionan las capas O, L, A, E, B, C, R, M y W. Se describirán algunos de ellos. Para más detalles puede consultarse el Capítulo 18 de la referencia mencionada previamente.

Horizonte O:

Esta capa está dominada por material de origen orgánico, pudiendo o no estar o haber estado saturadas con agua. Sobre su superficie se encuentran hojas con distintos estadios de descomposición, ramas, musgos y líquenes, con un bajo contenido mineral.

Horizonte A:

Este horizonte se halla debajo de la capa O. Es rica en materia orgánica descompuesta o humus y está íntimamente mezclada con la fracción mineral. Se pueden observar organismos vivos, restos orgánicos parcialmente descompuestos, esqueletos de animales, hojas, ramas, minerales, etc. Está constituido por material fragmentado fino y sustancias solubles. Dicha estructura permite el paso del agua hacia capas inferiores.

Horizonte B:

En este horizonte precipitan las sales arrastradas del nivel superior. Estos depósitos se conforman por materiales arcillosos, óxidos e hidróxidos metálicos, particularmente de Fe y Al, calcáreos, humus, yeso o sílice, solos o combinados, aunque el contenido de humus es escaso, determinando que su color sea más claro.

Horizonte C:

Este horizonte se apoya sobre la roca, por lo que se suele identificar como la porción más alta del material rocoso. Dicho horizonte, carece de las propiedades de las capas previas. Está constituido por fragmentos de roca no consolidados de tamaños variables producto de la meteorización de la roca madre (regolito) y de material particulado fino, originado a veces de los horizontes superiores. En este nivel, la fragmentación es de origen mecánica y parcialmente química, pero en una menor extensión. Se observa también acumulación de sílice, carbonatos y sulfatos (yeso).

Horizonte R o D:

Manto rocoso consolidado (roca madre sin alterar). Se caracteriza porque no haber sido sujeto a alteraciones químicas y/o físicas importantes. Sirve de soporte para los niveles superiores y no siempre está relacionado con la composición mineral de dichos horizontes.

5.3 Composición de los suelos

5.3.1 Materiales inorgánicos en los suelos

Partículas edáficas

Las soluciones acuosas rodean a lo que se denominan *partículas edáficas*. El concepto de edáfico, que significa *relativo al suelo*, está asociado con la ciencia de la edafología, que estudia la composición y naturaleza de los suelos en relación con las plantas y el ambiente que les rodea. El estrato edáfico se refiere al suelo y a todos los organismos que se hallan en él.

Estas partículas edáficas, constituyen fracciones de material sólido que están definidas por su diámetro. En orden decreciente se clasifican en guijarros, gravas, arenas, limos y arcillas.

Los *guijarros* son trozos de roca sueltos, pulidos por procesos erosivos, con tamaños mayores a 20 mm de diámetro. Por su parte, la *grava* son fragmentos de roca entre 20 mm y 2 mm de diámetro. La *arena* está constituida por partículas de tamaño comprendidas entre 2 mm hasta 0,2 mm. Son fragmentos de roca madre y por su composición son de naturaleza polimineral. El *limo* es un tipo de suelo conformado por materiales de naturaleza no coloidal consistente en una fracción con un alto contenido de silicatos y de dimensiones comprendidas entre aproximadamente los 50-20 μm y 2 μm. Es transportado normalmente por las aguas de ríos y el viento, ya que es la fracción fina del suelo natural carente de cohesión y de plasticidad como las arcillas. Los depósitos fluviales de limo son importantes para el desarrollo de la actividad agrícola al ser suelos fértiles, fáciles de trabajar y ricos en materia orgánica. Han jugado un papel importante en el desarrollo de los asentamientos humanos en las márgenes de regiones inundables, como lo fue la civilización egipcia y las de Asia Menor. Las *arcillas* se caracterizan por su naturaleza coloidal. Sus partículas, compuestas principalmente de aluminosilicatos, tienen dimensiones menores a los 2 μm y los efectos superficiales se vuelven relevantes en comparación a las arenas.

Constituyentes inorgánicos

Los elementos químicos que se hallan en mayor proporción en los suelos incluyen, en un orden decreciente de concentración, a compuestos del O (47%), Si (27,7 %), Al (8,1 %), Fe (5,0 %), además de C, K, Ca, Na, Mg, Ti, N, S, Ba, Mn, P, Sr y Zr. Estos elementos se hallan en una proporción superior a 100 $mg \cdot kg^{-1}$.

Las rocas están constituidas por minerales cristalinos, donde las especies no están formando moléculas, sino que las interacciones son de carácter iónico o bien formando especies iónicas donde el elemento central está unido por enlaces covalentes, como es el caso de los silicatos, donde el Si(IV) está unido covalentemente a cuatro O^{-2}, formando el SiO_4^{-2}. Los silicatos forman una parte importante de los minerales, y están presentes en mayor proporción que los carbonados, sulfatos, fosfatos, etc. Los silicatos contribuyen de manera importante en el proceso de formación de los suelos.

La energía reticular de estos cristales depende de la carga de los iones, su radio cristalino y número de coordinación (L. Pauling, *La Naturaleza de la Unión Química*, Editorial Kapeluz, Buenos Aires, 1965). Esta energía juega un papel importante en los procesos de erosión de los distintos minerales.

La alta concentración de C (del orden de la de minerales de Fe) y N en los suelos respecto de otros elementos se debe a la presencia de materia orgánica y a la actividad biológica en particular. Los elementos C, N, P y S y sus ciclos biogeoquímicos son esenciales para la vida de los distintos organismos.

Los elementos metálicos Cr, Ni, Cu, Zn, Mo ,Sn, Ag, Cd, Hg, Pb y los metaloides As y Sb tienen un impacto significativo en los ciclos biogeoquímicos, estando sujetos a controles ambientales.

Las especies iónicas positivas, en medios acuosos, pueden encontrarse como iones libres, formando hidroxocomplejos como resultado de una reacción de hidrólisis, o formando oxoaniones. Esto depende de algunos parámetros como la relación carga a radio (potencial iónico), así como la polarizabilidad de los iones.

Los cationes libres o solvatados en alguna extensión (Na^+, Li^+, Mg^{+2}, Mn^{+2}, Ag+, Hg^{2+}, entre otros) se encuentran en medios de pH del orden de 7. En estas especies, la relación carga/radio (z/r) es menor que 30 nm^{-1} (ver columna 1 de la Tabla 5.1). Para relaciones mayores que 30 nm^{-1}, el campo eléctrico del ión puede disociar a la molécula de agua de su entorno pudiendo eventualmente formar oxoaniones y óxidos, como son los ejemplos que se listan en la Tabla 5.1. En la misma se muestran dos situaciones para iones cuya relación carga/radio se halla entre 30 y 100 nm^{-1} (columna 2) y en la segunda situación, se muestran casos donde esta relación es mayor de 100 nm^{-1}. En la Tabla 5.1 se listan valores de potenciales iónicos de algunos cationes calculados a partir de sus radios iónicos y números de coordinación (NC) 6 y 4,

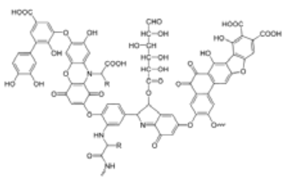
Tabla 5.1: Valores de radios iónicos y relación carga/radio para iones representativos. Fuentes: **(1)** R.D. Shannon, *Acta Cryst*. **A 32** (1976), 751-767; **(2)** G. Sposito, *The Chemistry of Soils*, 2ª Ed., Oxford University Press (2008), p 31.

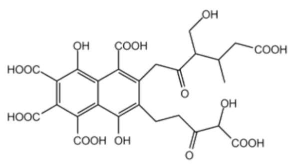
Ión (**NC**)	r (nm)	z/r (nm^{-1})	Ión (**NC**)	r(nm)	z/r (nm^{-1})	Ión (**NC**)	r(nm)	z/r (nm^{-1})
Li^+ (**4**)	0,059	16,9	Zn^{+2} (**6**)	0,072	27,8	As(V) (**4**)	0,034	147,0
Na^+ (**6**)	0,102	9,8	Fe^{+2} (**6**)	0,078	25,6	Al^{+3} (**4**)	0,026	115,4
K^+ (**6**)	0,138	7,2	Fe^{+3} (6)	0,065	46,1	Cr^{+3} (**6**)	0,062	48,3
Mg^{+2} (**6**)	0,072	27,8	As^{+3} (**6**)	0,058	51,7	Cr(VI) (**4**)	0,026	230,8

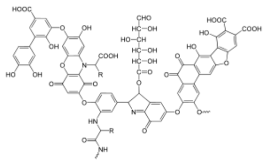
5.3.2 Materiales orgánicos en los suelos

El contenido de materia orgánica en suelos normalmente se origina en los desechos de vegetales y animales, así como la actividad agrícola-ganadera, industrial y urbana que

incorporan cantidades significativas de sustancias orgánicas. El producto de la transformación de los desechos orgánicos se origina durante un largo proceso, siendo una mezcla compleja de sustancias coloidales y amorfas de color negro o marrón oscuro denominado genéricamente *humus o sustancias húmicas (constituidas por ácidos húmicos, fúlvicos y huminas).* Las mismas, son compuestos aromáticos con grupos carboxílicos y fenólicos. Sus estructuras se esquematizan a continuación:



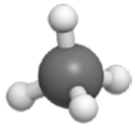
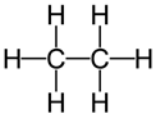
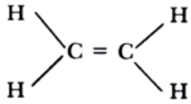
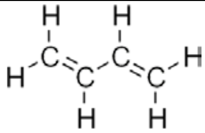
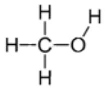
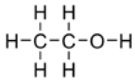
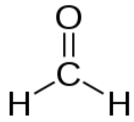
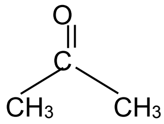
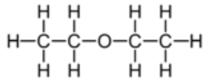
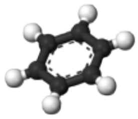
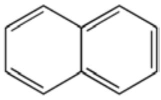
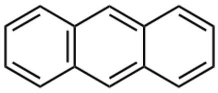
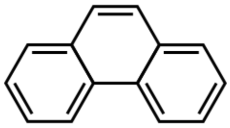
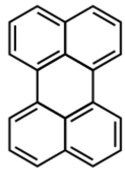
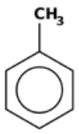
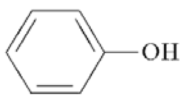
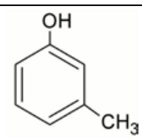
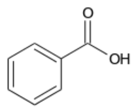
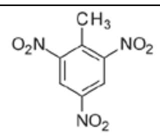
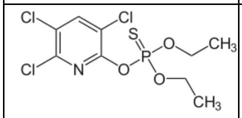
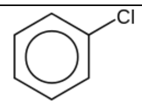
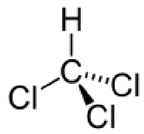
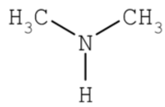
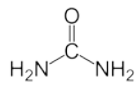
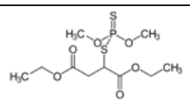
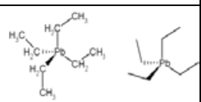
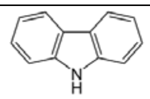
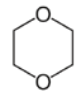
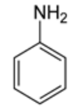




El humus constituye entre el 65 y 85% de la totalidad de la materia orgánica de un suelo, el 35-15% restante incluye organismos vivos, restos orgánicos frescos y sus metabolitos (M. M. Alconada Magliano - J. W. Lanfranco - A. E. Pellegrini "Suelo en el paisaje, PARTE I. Condiciones de dotación", Edulp). Los contenidos de materia orgánica dependen de varios factores que se asocian a la naturaleza del suelo, clima, vegetación y relieve. La mayoría de los suelos tiene un contenido de materia orgánica del orden 0,5-5%, en suelos áridos esa fracción está más cercana al 0,5%. La turba, por el contrario, contiene un porcentaje del orden al 95% en carbono mineralizado y se genera por el proceso lento que resulta de la putrefacción de la vegetación en aguas de pH menor a 7, tal como se registra en pantanos, marismas y humedales. La misma se emplea como combustible y para la fabricación de abonos para las plantas.

La naturaleza química de las sustancias orgánicas presentes en el suelo (tanto de origen natural como antrópico), en general se puede describir en términos de los grupos funcionales presentes en las moléculas, tales como los grupos hidroxilos (-OH), carbonilo (C=O), -COOH (ácidos orgánicos), fenóxidos (fenol), etc y muchísimos compuestos como los hidrocarburos (alcanos, alquenos, alquinos), hidrocarburos aromáticos (benceno, naftaleno, fenantreno, perileno, etc), cetonas, éter, ésteres, amidas, aminas, hidrocarburos clorados (cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno por ejemplo), sulfónicos, fosfónicos u organofosforados, etc. La presencia de O, S, N, P, Cl, F, Br, I entre los más relevantes, le confieren a los compuestos orgánicos sus fascinantes propiedades. Este listado no excluye los compuestos organometálicos. En la Tabla 5.2 se muestran distintos compuestos orgánicos de interés ambiental.

Tabla 5.2: Compuestos típicos de carácter orgánico y organometálicos de interés general de origen natural y antrópico

 Metano	 Etano	 Eteno	 Butadieno	H-C ≡C-H Acetileno
 Metanol	 Etanol	 Formaldehído	 Acetona	 Éter etílico
 Benceno	 Naftaleno	 Antraceno	 Fenantreno	 Perileno
 Tolueno	 Fenol	 3-metilfenol	 Ácido benzoico	 TNT
 Cloropirifos	 Clorobenceno	 Cloroformo	 Dimetilamina	 Urea
 Malation	 Tetraetilplomo	 Carbazol	 Dioxano	 Anilina

Estos compuestos pueden presentar diferentes solubilidades y volatilidades. La volatilidad, condiciona la capacidad para interaccionar con distintos compartimientos ambientales.

Los derivados halogenados de los hidrocarburos (alifáticos y aromáticos), son normalmente de origen antropogénico y constituyen contaminantes presentes en gran extensión en aguas subterráneas y consecuentemente en suelos.

Otro grupo de compuestos de alto impacto en el ambiente son derivados del fósforo, elemento que está presente en muchos tipos de plaguicidas, como el malation, paration, tributilfosfito y los derivados halogenados que incluye al Cloropirifos, conocido por su acción en el control de plagas.

Los derivados organometálicos son compuestos muy tóxicos entre los que se incluyen el tetraetilplomo, dietilmercurio, etc.

Compuestos derivados de los fenoles, como los cresoles (1,2 metilcresol, 1,3metilcresol y 1,4 metilcresol), el ácido p-hidroxibenzoico son ejemplos de productos orgánicos naturales como de origen antrópico. Estas sustancias son contaminantes que se generan en desechos industriales o biocidas. Algunos de ellos se pueden encontrar en aguas subterráneas en concentraciones del orden de $1 pg.L^{-1}$.

Los derivados del amoníaco, alifáticos o aromáticos son contaminantes que se derivan de las actividades agrícolas, de las industrias de pinturas, etc. Los ésteres son contaminantes que incluyen plaguicidas como el dimetrin, dimetilcarbato, acetato de vinilo, etc. Son normalmente hallados en aguas subterráneas como consecuencia de la contaminación ambiental.

Un capítulo aparte merecen los hidrocarburos aromáticos polinucleares, entre los que se encuentran el fenantreno, antraceno, benzopireno, fluorantreno, etc., por su alta capacidad para inducir cáncer en los seres superiores, por ingesta o por vía aérea. Estos compuestos, se originan en cantidades importantes por la actividad petroquímica y la explotación del petróleo. Entre los hidrocarburos aromáticos se destaca el benceno, que es uno de los mayores constituyentes del petróleo y presente en aguas subterráneas. El benceno es un indicador de derrame del petróleo o de sus derivados. Además del benceno, se incluyen el tolueno, el metilbenceno, etc.

5.3.3 Aire y agua en los suelos

Como se mencionara previamente, en los suelos, por su naturaleza multifásica, hay fases fluidas (aire y soluciones acuosas), constituyendo del orden del 50% v/v del total del suelo.

El aire atmosférico está en un proceso dinámico de intercambio con el ***aire del suelo (aire edáfico)***. Los mecanismos posibles por los cuales los gases se incorporan al suelo involucran principalmente fenómenos de difusión, adsorción que discutiremos más adelante incluyendo capilaridad dada la naturaleza porosa del suelo y disolución en el agua en el suelo. La naturaleza química de la fase gaseosa es similar a la del aire atmosférico, pero difieren en su composición porcentual (J. Tolgyessi, *Chemistry and Biology of Air, Water and Soils. Environmental Aspects*, Elsevier, 1993). En el aire edáfico, el N_2 está presente en una proporción similar a la medida en aire atmosférico aunque puede hallarse también bajo la forma de amoníaco, el O_2 se puede hallar entre 10 y 20%, observándose en general una disminución respecto a la medida en aire atmosférico en los casos de deterioro en los procesos de cosecha de granos. El CO_2 se encuentra en la capa superficial de los suelos en una concentración variable entre 0,1-1,0 %, mientras que en las capas inferiores se presenta en el orden del 5 %, ambas mayores que la existente en una muestra de aire atmosférico. Estos valores están asociados con los procesos de descomposición de la materia orgánica, la respiración de organismos presentes en el suelo y la actividad bioquímica de las raíces de las plantas. Es importante señalar que el CO2 regula el pH del suelo, aunque es tóxico a concentraciones superiores al 10 %. El vapor de agua satura el aire del suelo, observándose valores de la

humedad relativa superiores al 98 %. Otros gases que están presentes en menor proporción son H_2S, H_2, CH_4, SO_2, así como otros que pueden presentar efectos contraproducentes para el crecimiento de las plantas. Estos gases se forman por la acción microbiológica en suelos con un bajo porcentaje de oxígeno o trazas de este elemento presentes en aire *edáfico*.

El agua presente en los suelos (agua edáfica) es capaz de disolver electrolitos, líquidos polares, sólidos minerales, gases y contener dispersiones coloidales. Realmente, al contener sales disueltas por los procesos de disolución de sólidos y gases, conviene referirse a ella como *solución en suelos*. Los líquidos polares como algunos miembros de la familia de los alcoholes son completamente solubles en agua, siendo el metanol y el etanol ejemplos característicos. Otros, como el butanol son parcialmente miscibles, pero los derivados del petróleo son muy poco solubles o bien insolubles por su naturaleza no polar o hidrofóbica. De incorporarse a un suelo, puede ser adsorbido a las partículas del mismo. Los minerales se disuelven bajo la forma de iones, siendo esta solución muy importante en la descripción de las propiedades de los suelos. Entre los iones presentes se deben contabilizar cloruros, nitratos, carbonatos, fosfatos y sulfatos predominantemente. Los nitratos y carbonatos son los aniones que se encuentran con mayor frecuencia en los suelos. Entre los cationes, los suelos contienen H^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, NH_4^+, K^+ y en menor proporción Fe^{+3} y Al^{+3}, a los que se les debe sumar compuestos de silicio bajo la forma genérica de $[SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$, conocidos bajo el nombre de ácido silícico. En soluciones diluidas, estas especies pueden presentarse como ácido metasilício (H_2SiO_3), ortosilícico (H_4SiO_4), disilícico ($H_2Si_2O_5$) y ácido pirosilícico ($H_6Si_2O_7$). En estado sólido estos compuestos pueden formar polímeros de estructuras más o menos complejas. La solubilidad de la mayoría de las sales aumenta con la temperatura, a excepción de unos pocos ejemplos como el $CaSO_4$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ como representativos. Entre los compuestos orgánicos se incluyen ácidos fúlvicos, quelatos, etc. La relación entre los constituyentes minerales a orgánicos depende de varios factores (tipo de suelo, horizonte del suelo, época del año, actividad agrícola-ganadera, etc.). El contenido de sales en los suelos define su salinidad. Un suelo muy salino se caracteriza por poseer una conductividad específica de 4 $mS.cm^{-1}$ a 25 °C. El contenido de iones sodio es menor que la mitad de la suma total de cationes provenientes de sales solubles. El pH es menor que 8,5.

Los gases se incorporan al agua de suelo, y cuando se alcanza el equilibrio a una determinada temperatura, su concentración en fracción molar (x) en agua está regida por la ley de Henry, según la cual, x es proporcional a la presión parcial (p) del gas sobre la solución. La constante de proporcional es conocida como la constante de Henry. Esta ley se puede escribir de dos formas equivalentes, a saber, $x = H.p \quad o\,bien \quad p = K_H \cdot x$

Esta forma de expresar la ley vale en condiciones de baja solubilidad del gas. De otra manera, será necesario introducir la fugacidad del mismo. La K_H posee unidades presión y es la inversa de H. La constante de Henry K_H aumenta con la temperatura, por lo que la solubilidad decrece con T. En la literatura relacionada con las ciencias ambientales, se listan

con mayor frecuencia valores para H. Si la concentración se expresa en unidades de molalidad (moles.kg^{-1}), entonces H tendrá unidades de moles·kg^{-1}·atm^{-1} o moles·kg^{-1}·Pa.

La disolución o eliminación de un gas de la solución juega un papel relevante en la química de las aguas subterráneas. Si la concentración de CO_2 en las aguas se incrementa, lo hace también el ácido carbónico en equilibrio con el bicarbonato, incrementando la reactividad del agua en los procesos de disolución de minerales. Por ejemplo, una pequeña gota de agua a 25 °C que se forma en la atmósfera tiene disuelto, en equilibrio, una concentración de ácido carbónico del orden de 10^{-5} M. Si estas gotas caen como lluvia, al llegar al suelo el agua puede drenar y percolar en el suelo, hasta llegar a las aguas subterráneas, afectando su pH.

5.4 Agua subterránea y el transporte de agua en suelos

Aguas subterráneas

El estudio de las aguas subterráneas es un tema muy importante desde el punto de vista químico, fisicoquímico e hidrogeológico. Aproximadamente un 30% del agua dulce existe como agua subterránea. Por su volumen, es superior a la almacenada en lagos y ríos, y es la fuente de agua para consumo de más de 2 millones de habitantes en el mundo. El agua subterránea, que se aloja bajo la superficie de la Tierra en los ***acuíferos***, es la base para la agricultura, irrigación e industrias.

Los acuíferos son las formaciones donde se almacena agua en suficiente cantidad, la que puede ser explotada para atender diversas necesidades. Un acuífero puede visualizarse como un cuerpo de roca saturada o sedimento que es capaz de transmitir cantidades útiles de agua a pozos o manantiales. Los mismos pueden ser de arena y grava no consolidados, arenisca, piedra caliza y rocas fracturadas. En el proceso de enfriamiento del magma y las fuerzas tectónicas pueden producir fracturas en las rocas, algunas de las cuales son casi verticales, pero en los pozos oblicuos, existe la chance de intersección creando un manantial exitoso. Los acuíferos reciben agua por distintas vías, entre las que se destaca la precipitación, y la transfiere con relativa facilidad debido a la alta permeabilidad del suelo. Se pueden distinguir las zonas de recarga o de infiltración debido a la precipitación, la de circulación, que está comprendida entre la de recarga y la de descarga, y finalmente, la de descarga que permite la salida del agua del acuífero por descarga en un curso de agua (ríos) o en el mar entre otros. Algunos acuíferos presentan interés internacional por abarcar distintos países. Un ejemplo paradigmático es el acuífero Guaraní, uno de los mayores reservorios de agua dulce del mundo con un volumen del orden de 4×10^4 km^3. Por sus dimensiones es el tercero conocido en el mundo. Este acuífero presenta interés estratégico, por abarcar una superficie del orden de $1{,}2\times10^6$ km^2 entre los siguientes países, Argentina ($\approx2{,}2\times10^5$ km^2), Brasil ($\approx8{,}4\times10^5$ km^2), Paraguay ($\approx7{,}3\times10^4$ km^2) y Uruguay ($\approx5{,}6\times10^4$ km^2).

El agua subterránea ocupa poros y grietas en el suelo, del sedimento sin consolidar y/o del sustrato rocoso. Existen ejemplos donde el agua subterránea excava rocas a través de las

rocas solubles (calizas y calcáreas por ejemplo) formando depresiones o hundimientos a las que se pueden acceder por que el techo sobre curso de agua se ha derrumbado como consecuencia de las filtraciones o la percolación hacia abajo, como es el caso de las simas. Algunas de ellas son muy famosas, como las halladas en México. Por otro lado, las cavernas o cuevas que se forman por acción sobre rocas calizas de aguas cuyo pH es menor que 7 debido a la disolución de CO_2 en el agua.

Las aguas subterráneas, como se dijo anteriormente, llenan las cavidades de las llamadas rocas acuíferas. Según el contenido de sustancias minerales disueltas y el contenido de gas se las clasifica en aguas normales y minerales. El agua subterránea posee un flujo natural. Así, se habla relativamente de flujos locales y regionales. Los flujos locales normalmente están asociados a valles de menor importancia y los flujos regionales a los valles principales de una región. Los poros interconectados disponibles para el flujo son usualmente estrechos e irregulares. Esto determina la velocidad de flujo del agua subterránea, la mayoría de las corrientes subterráneas son muy lentas, a menudo inferiores a 10 $m \cdot año^{-1}$. En ocasiones, el agua subterránea fluye a mayor velocidad a través de cuevas subterráneas, grandes fracturas o depósitos de grava.

Por otro lado, *la capa freática* es la superficie sobre la cual se define como nivel cero (presión a ese nivel es 1 atm), de manera que se toma positiva a la presión del líquido por debajo de ese nivel. La capa o nivel freático es la superficie de agua libre en un acuífero no confinado y a misma están en movimiento constante, lo que regula su almacenamiento superficial. Este proceso está regulado por los procesos de recarga y transferencia del agua subterránea hacia el exterior. El uso extensivo de agua por bombeo y la elevación de la capa freática por riego o inundaciones son claros ejemplos de estos procesos. La capa freática sigue la topografía de la superficie del terreno, y cuando toca la misma se forman manantiales o filtraciones. Si la capa freática se halla a pocos metros por debajo de la superficie de la tierra, el agua subterránea puede evaporarse hacia la atmósfera.

Una simple clasificación de las aguas subterráneas se ejemplifica en la Fig. 5.1, donde. lateralmente se esquematiza como se distribuyen el agua y el aire en la zona de aeración como función (cualitativa) de la porosidad del suelo desde la superficie hasta la zona saturada. El aire va disminuyendo su concentración a medida que la porosidad disminuye, situación que no impide la presencia de agua.

El agua subterránea se divide en dos grandes áreas, la zona saturada y la zona de aireación. La primera corresponde a la región en la cual los poros del suelo están saturados. En este nivel esta agua no está confinada y se la identifica como zona de agua subterránea y en ella los poros están completamente saturados por agua, siendo el nivel freático su límite superior. La zona de aireación o vadosa se halla sobre el nivel freático, se diferencia de la zona previa porque los poros del suelo están parcialmente saturados. Se divide en tres grandes subregiones: (1) agua de suelo, que está en contacto con las raíces de las plantas y el agua puede transferirse a la atmósfera por evaporación. (2) una zona intermedia y (3) una franja capilar, inmediatamente arriba del nivel freático, donde el agua es arrastrada hacia arriba por el

fenómeno de capilaridad. Su nivel puede cambiar con la naturaleza del tipo de partículas en el suelo. En el caso de grava, se eleva unos pocos centímetros, mientras que en el caso de la existencia de lodo, varios metros sobre el nivel freático.



Fig 5.1: Perfil de un suelo y esquematización del agua y el aire en la zona de aereación

Con relación a la zona saturada, a pesar de estar completamente saturada de agua, solamente aquella que está constituida por materiales en los cuales flujo es fácil de extraer son las que interesan para su explotación. Hay cuatro categorías que hay que tener en cuenta al describir la formación de esta zona, a saber (a) acuíferos, donde no solo se almacena agua, sino que se extrae en cantidad suficiente. El suelo es altamente permeable y lo forman arena y grava. (b) acuitardos, donde el agua, que puede estar almacenada en cantidad, fluye por filtración muy lentamente a través de los poros. Normalmente son suelo de limo arenosos-arcillosos (c) acuicludos, región arcillosa que es impermeable al flujo del agua y en este sentido son regiones cerradas, aún cuando posean grandes cantidades de agua debido a que poseen alta porosidad para que acceda el líquido. Son de poco adecuados para su explotación (d) acuifugos, que pueden poseer agua en volumen, pero que es una zona no es porosa ni permeable y se observa en regiones rocosas sin fracturas. (K. Subramanya, Engineering Hydrology, Tata Mc Graw Hill Publishing (2008)).

Los problemas de contaminación de las aguas subterráneas van asociados al movimiento de compuestos químicos peligrosos de una región a otra, por lo que, la comprensión de los mecanismos de transporte es de relevancia ambiental, considerando la complejidad de esos sistemas y de sus propiedades hidráulicas. En consecuencia, se hace importante describir los *fenómenos de transporte asociados*.

Existen 2 fenómenos muy importantes a tener en cuenta cuando nos referimos ***al transporte del agua en los suelos***. Cuando se satura la capacidad de infiltración del suelo, el agua que llega a la superficie de la tierra por precipitación se acumula en la superficie del suelo y puede (1) escurrir superficialmente hasta alcanzar los ríos, arroyos, lagos u océanos. Dicho fenómeno se lo define como *escorrentía* (esta agua es uno es empleada por los seres vivos para su consumo). (2) filtrarse o drenar a través de las capas del suelo pudiendo alcanzar las aguas subterráneas. Este mecanismo se llama *percolación o lixiviación*. La evaporación contribuirá a que el agua retorne a la atmósfera, iniciando un ciclo que es vital para la vida sobre la tierra.

Las sustancias presentes en el agua edáfica, son transportadas por distintos mecanismos como la advección, dispersión y difusión, experimentando reacciones químicas y biológicas. Entre estos procesos se incluyen las reacciones ácido-base, complejación de iones, redox, hidrólisis, etc., algunas de las cuales conducen a precipitaciones. Estos procesos en las aguas subterráneas constituyen mecanismos de redistribución de distintas especies entre el agua presente en los suelos y la fase sólida y se vuelven importantes cuando en el medio se introducen especies contaminantes. La transferencia de las sustancias disueltas puede tener lugar por el flujo "horizontal" de la corriente de agua en la dirección y velocidad de circulación del agua (transferencia de masa por advección) y por procesos de mezclas dispersión entre dos regiones de líquido con diferentes composiciones (dispersión).

El transporte por advección se puede tratar mediante la ley de Darcy, que se describirá en la sección 5.4.1. En esta aproximación es necesario reescribir esta ley incorporando la porosidad efectiva del medio (n_v) (Ec. 5.1):

$$\mathrm{v} = -\frac{\mathrm{K}}{n_v} \cdot \frac{d\mathrm{h}}{dL} \qquad \text{Ec. 5.1}$$

Esta ecuación predice que el transporte advectivo aumenta cuando decrece n_v. La velocidad de transporte advectivo puede ser menor que la velocidad del agua cuando el suelo actúa como una membrana semipermeable, ya que las sales o moléculas de mayores dimensiones, quedan retenidas. Cuando la concentración de la sal alcanza el valor de saturación, se forman depósitos que conducen a la presencia de salmueras en las cuencas sedimentarias (P. Domenico & F. W. Schawrz, Physical and Chemical Hydrology, 2nd Ed., J. Wiley & Sons (1998)). También se observa en casos de fenómenos de sorción/adsorción de los solutos en los poros. Algunos valores de porosidades para materiales en suelos se listan en la Tabla 5.3.

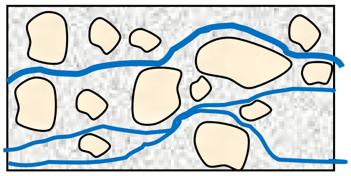
Tabla 5.3: Porosidad de materiales en suelos (Engineering Hydrology, Tata Mc Graw Hill Publishing (2008))

Material	Arcilla	Arena	Grava	Piedra de arena	Esquisto	Caliza
100×Porosidad	45-55	35-40	30-40	10-20	1-10	1-10
100×rendimiento específico (ψ)	1-10	10-30	15-30	5-15	0,5-5	0,5-5

La porosidad (n) es una medida de la capacidad de almacenamiento de una formación dada. Sin embargo, no toda el agua allí presente está disponible para su extracción. Se define como *rendimiento específico* (ψ) al volumen de agua que puede ser extraído por acción de la gravedad de la unidad de volumen de un acuífero. La diferencia entre la porosidad y el rendimiento específico es llamada la *retención específica* (Γ), esto es, $\Gamma = n - \psi$.

Imaginemos una serie de vías de flujo de agua en el suelo. Hay una diferencia en el comportamiento del transporte de materia cuando opera la advección o la dispersión. La masa agregada a una o más de esas vías de flujo continuarán siguiendo esa dirección como predice la ley de Darcy. Cuando hay dispersión, la materia incorporada se desplaza entre las distintas vías de flujo.

En la dispersión, aunque hay algún movimiento de tipo aleatorio o difusional, el desplazamiento del fluido al ser baja, no conduce a difusiones turbulentas, y el líquido sigue un desplazamiento libre aunque sinuoso en el entorno de las distintas partículas del suelo.



El carácter tortuoso del recorrido es el origen de la mezcla y la dispersión de sustancias desde regiones de mayor concentración a menor concentración, según lo establecen las leyes de Fick (Ver Capítulo 3). La dispersión ocurre en medios porosos por difusión y mezcla a consecuencia de fluctuaciones en la velocidad de flujo.

Es posible estimar la velocidad del agua subterránea aplicando la expresión $\mathrm{v} = -\dfrac{\mathrm{K}}{n_v} \cdot i$,donde i es el gradiente hidráulico. Supongamos que a través de un acuífero de sección transversal de 450 m^2 (orientado perpendicularmente al flujo de agua) bajo un gradiente hidráulico de 0,02 y una conductividad hidráulica (n_v=1) de 1,6 m.día^{-1} se obtiene multiplicando v por el área. El caudal Q será $\mathrm{Q} = 1{,}6\, m \cdot d^{-1} \times 0{,}02 \times 450\, m^2 = 14{,}4\, m^3 \cdot d^{-1}$.

Otro ejemplo de este tipo de análisis para evaluar la velocidad de aguas subterráneas en un acuífero es el siguiente: consideremos un acuífero cuya gradiente hidráulico sea 0,005, con una constante hidráulica de 0,01 m.d^{-1} y una porosidad efectiva de 0,30. Entonces, $\mathrm{v} = \dfrac{0{,}01}{0{,}3} \times 0{,}005 = 1{,}67 \times 10^{-4}\, m \cdot d^{-1} = 1{,}46\, m \cdot año^{-1}$.

Para un análisis más adecuado de estos procesos, requiere escribir la primera ley de Fick en notación vectorial para considerar el carácter tridimensional del fenómeno. Escribiendo el flujo con la letra J, y por D al coeficiente de difusión medio en las distintas direcciones,

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} c \qquad \text{Ec. 5.2}$$

A medida que un frente de advección avanza, se van desarrollando frentes de mezclas, los cuales aumentan a media se aleja de la fuente. Este proceso de dispersión opera en forma longitudinal como transversal. La dispersión es realmente tridimensional pues además hay dispersión vertical. La dispersión longitudinal se produce a lo largo de las líneas de flujo y la transversal se genera por el paso de materia de naturaleza difusional hacia líneas de flujo

adyacente, con sendos coeficientes de difusión. El coeficiente de difusión longitudinal es mayor que el de dispersión transversal.

En aguas subterráneas, que se desvían cuando se encuentran con zonas poco permeables o con depósitos de distintas conductividades hidráulicas, la dispersión puede tener lugar a grandes escalas debido a las variaciones en los tiempos de flujo en dichas zonas.

El factor tiempo es importante en este tipo de análisis, pues para períodos cortos de tiempo, los procesos de difusión y el de advección son similares, pero cuando el tiempo crece y la distancia desde la fuente, la advección se vuelve dominante.

El coeficiente de difusión en medios porosos ($\approx 10^{-9}$ - 10^{-7} $cm^2.s^{-1}$) es menor que en líquidos puros (moléculas simples e iones $\approx$1-5$\times10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$, a excepción de las biomoléculas cuyos valores son de órdenes $\leq$ 0,1-1,5$\times10^{-6}$ $cm^2.s^{-1}$). En un medio poroso, la difusión tiene lugar en la solución, y el flujo toma la forma para los procesos en sedimentos,

$$\vec{J} = -D \cdot \left[\vec{\nabla}(c \times n) + \frac{\tau}{V} \right] \qquad \text{Ec. 5.3}$$

En la Ec. 5.3, V es el volumen medio del suelo, n es la porosidad, τ es la tortuosidad que tiene en cuenta como la difusión se afecta por las colisiones contra las paredes. La ecuación puede llevarse a la equivalente a la indicada por la ley de Fick (Ec. 5.2).

En períodos de aridez o en el bombeo de agua para distintos fines, los acuíferos pierden parte del agua embalsamada. En estos casos, se suele definir el coeficiente de almacenamiento ξ como el volumen de agua descargada (ΔV) por unidad de área (A) del acuífero y por unidad de la carga hidráulica (H), según la Ec. 5.4.

$$\xi = \frac{\Delta V}{A \times H} \qquad \text{Ec. 5.4}$$

La carga hidráulica (cabezal hidráulico) es una medida específica de la presión del agua por encima de valor geodésico de referencia o marco de referencia que se establece en cada país siguiendo las pautas de la Unión Geodésica y Geofísica Internacional.

Consideremos el siguiente ejemplo. Si ξ= 0.0005 y H= 15 m en una región de 4,5 km^2, entonces la cantidad de agua que se pierde desde el reservorio alcanza a

$$\Delta V = \xi \times A \times H = 5 \times 10^{-4} \times 15\, m \times 4{,}5 \times 10^{6}\, m^2 = 33750\, m^3$$

En Argentina, este valor se mide desde la parcela rural conocida como "Campo Inchauspe". Si bien las coordenadas de esta referencia ha cambiado con las distintas campañas encaradas por el Instituto Geográfico Nacional en Argentina desde hace más de 80 años, las establecidas para la latitud, longitud (ambas en segundos de arco) y altura (POSGAR 2001/2007) son las siguientes: 14,9572"; 14,8093" y 106,966 m respectivamente. La sigla POSGAR significa *Posiciones Geodésicas Argentinas. Es interesante resaltar que la UNLP ha jugado un papel importante en este proceso)*.

5.4.1 Ley de Darcy

Los primeros estudios para comprender qué factores influyen en el flujo de agua en terrenos arenosos fue discutido por Henry Darcy (Francia, 1803-1858). Sus trabajos en ingeniería

hidráulica le llevaron a deducir una ley, que es la base de otras formulaciones posteriores para describir el flujo de agua en suelos de distinta permeabilidad. Esta ley sigue estando vigente en la actualidad.

El flujo de agua (q) a través de medios porosos como la arena, sus mezclas y otros tipos de suelos, es proporcional a la sección transversal A y el gradiente hidráulico (i), siendo la constante de proporcionalidad (K) definida como el *coeficiente de permeabilidad o conductividad hidráulica* del tipo de suelo. Se define como gradiente hidráulico al cociente entre la entrada (h_1) y salida (h_2) a un suelo de sección transversal A y a longitud del cauce (L), tal como se esquematiza en la Fig. 5.2.

El gradiente hidráulico se expresa como $i = \frac{\Delta h}{L}$. Darcy, tras un exhaustivo estudio de las condiciones de flujo unidimensional, dedujo la Ec. 5.5.

$$\mathrm{v} = \frac{q}{A} = -\mathrm{K} \cdot \frac{\Delta \mathrm{h}}{L} \qquad \text{Ec. 5.5}$$

El gradiente hidráulico se expresa como $i = \frac{\Delta h}{L}$. Darcy, tras un exhaustivo estudio de las condiciones de flujo unidimensional dedujo la Ec. 5.5,

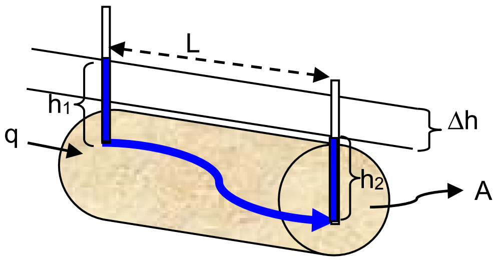


Fig. 5.2: Perfil de un flujo de agua bajo la presencia de un gradiente de presión en un trecho de longitud L.

El flujo tiene unidades de $m^3.s^{-1}$, por lo que K la unidad de K será de $m.s^{-1}$ o de velocidad. La constante K, como constante de flujo o coeficiente de permeabilidad, expresa la velocidad de flujo transversal a la sección A por unidad de gradiente hidráulico.

Dado el carácter vectorial de los flujos y gradientes, el signo menos expresa que el flujo es en la dirección de menores niveles de agua. La ley de Darcy, definida por la Ec. 5.5, expresa que la velocidad de flujo es proporcional al gradiente hidráulico. La relación vale mientras el flujo considerado sea laminar. El gradiente obliga al agua a circular a través del medio poroso, en consecuencia, a mayor gradiente, mayor caudal.

El límite de validez de la ley se puede considerar para un número de Reynolds $Re \approx 1$. Si d es el tamaño promedio de las partículas del material del suelo y η/δ su velocidad cinemática, entonces debería satisfacerse que, $\mathrm{Re} = \frac{\mathrm{v} \times d}{\eta/\delta} \approx 1$

Las aguas subterráneas tienden a cumplir la ley de Darcy. La velocidad (v) no representa realmente la del fluido, pues la misma debe variar de lugar a lugar por la no uniformidad del suelo y la irregularidad que presentan los poros a través de los cuales avanza. Por este motivo

es necesario introducir la porosidad del medio (n) como se indicará más adelante, pero que toma la forma $\mathrm{v} = -\frac{\mathrm{K}}{n} \cdot \frac{\Delta \mathrm{h}}{L}$.

. Esta velocidad se evalúa introduciendo trazadores en el curso del agua subterránea para comparar el valor teórico con el experimental.

Un cálculo sencillo es el siguiente, estimando el tiempo necesario para que un trazador recorra la distancia entre dos puntos. El trazador requiere t=10 h para recorrer la distancia de L=50 m bajo una diferencia de altura de Δh=0,5 m entre estos puntos cuando el tamaño de las partículas es de 0,2 mm y la porosidad del medio es 0,3. La viscosidad hidrodinámica es de 0,01 $cm^2.s^{-1}$. Con esta información, se pueden evaluar el gradiente hidráulico $\mathrm{i} = \frac{\Delta h}{L} = \frac{0{,}5\,m}{50} = 0{,}01$. La velocidad de flujo formal será

$$\mathrm{v} = \frac{L}{t} = \frac{50\,m}{10\,h} = 5\,m \cdot h^{-1} \equiv 0{,}14\,cm \cdot s^{-1}$$

Introduciendo la porosidad, esta velocidad se reduce a $0{,}3 \times 0{,}14\,cm \cdot s^{-1} = 0{,}042\,cm \cdot s^{-1}$

El coeficiente de permeabilidad vale $\mathrm{K} = n \times \frac{v}{i} = \frac{0{,}042\,cm \cdot s^{-1}}{0{,}01} = 4{,}2\,cm \cdot s^{-1}$

Finalmente, el número de Reynolds $\mathrm{R}e = \frac{K}{n}\frac{d}{\eta/\delta} = \frac{0{,}042\,cm \cdot s^{-1} \times 0{,}002\,cm}{0{,}01\,cm^2 \cdot s^{-1}} = 0{,}83$

Este resultado es consistente con un fluido cuyo comportamiento es aproximadamente laminar.

En general, la relación entre el caudal y el gradiente hidráulico no es lineal en algunas circunstancias para valores de K bajos o para velocidades del flujo altas. En general, es conveniente expresar con mayor precisión la ley de Darcy términos de una ecuación diferencial (Ec. 5.6), pues el agua se desplaza a través de los poros y por su carácter es una velocidad superficial.

$$\mathrm{v} = -\mathrm{K} \cdot \frac{d\mathrm{h}}{dL} \qquad \text{Ec. 5.6}$$

Aunque se analizó el problema en una dirección, el planteo general obliga a trabajar con flujos en tres dimensiones, con sus respectivos coeficientes de permeabilidad, tal como se indica en las Ec. 5.7,

$$\mathrm{v_x} = -\mathrm{K_x} \cdot \frac{\partial \mathrm{h_x}}{\partial L_x} \quad ; \quad \mathrm{v_y} = -\mathrm{K_y} \cdot \frac{\partial \mathrm{h_y}}{\partial L_y} \quad ; \quad \mathrm{v_z} = -\mathrm{K_z} \cdot \frac{\partial \mathrm{h_z}}{\partial L_z} \qquad \text{Ec. 5.7}$$

El gradiente general se escribe $\vec{q} = -\vec{i} \cdot K_x \cdot \frac{\partial \mathrm{h_x}}{\partial L_x} - \vec{j} \cdot K_y \cdot \frac{\partial \mathrm{h_y}}{\partial L_y} - \vec{k} \cdot K_z \cdot \frac{\partial \mathrm{h_z}}{\partial L_z}$, donde $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ son los versores correspondientes. En general, $K_x, K_y\, y\, K_z$ son distintos, pero en el

caso que estos valores sean similares, situación que se observa en condiciones de isotropía, $\vec{q} = -K \cdot \left(\vec{i} \cdot \frac{\partial \mathrm{h_x}}{\partial L_x} + \vec{j} \cdot \frac{\partial \mathrm{h_y}}{\partial L_y} + \vec{k} \cdot \frac{\partial \mathrm{h_z}}{\partial L_z} \right) = -K \cdot \vec{\nabla} h$, siendo $\vec{\nabla} h = \vec{i} \cdot \frac{\partial \mathrm{h_x}}{\partial L_x} + \vec{j} \cdot \frac{\partial \mathrm{h_y}}{\partial L_y} + \vec{k} \cdot \frac{\partial \mathrm{h_z}}{\partial L_z}$.

K es una medida de la resistencia que ofrece el suelo al flujo y su valor depende de una serie de factores tales como la porosidad del suelo, como están distribuidas y orientadas las partículas en función de su tamaño (d), el grado de saturación en agua del suelo, la densidad del medio (δ), la viscosidad (η) del agua del suelo a la temperatura del suelo, la naturaleza de los catión adsorbidos sobre las arcillas, etc. La porosidad de un suelo se define como la relación entre el volumen del espacio vacío (libre de suelo o volumen o volumen de *"huecos"*, V_h) al volumen total del sólido. Esto lleva a una serie de definiciones importantes en la mecánica de suelos. Este volumen, V_h, puede ser ocupado total o parcialmente por aire (V_a) y agua (V_w). El grado de saturación (S) expresa la relación entre V_a y V_h. Cuando todo el espacio hueco es ocupado por agua, se dirá que el suelo está completamente saturado, pero si esta relación es cero, se estará en presencia de suelo perfectamente seco. El volumen de aire, V_a, en consecuencia, se evalúa como la diferencia entre $V_a = V_v - V_w$.

La dependencia con alguna de las variables previas son:

$$K \propto \delta \quad ; \quad K \propto 1/\eta \quad ; \quad K \propto d^2 \Rightarrow \quad K = K_{ap} . \frac{d^2 \cdot \delta}{\eta} \qquad \text{Ec. 5.8}$$

donde K_{ap} es una constante de proporcionalidad, que suele denominarse conductividad intrínseca. La Ec. 5.8 es una expresión que relaciona la constante de proporcionalidad K con algunos parámetros propios del suelo. Valores representativos se muestran en la Tabla 5.4.

Es posible comparar la ley de Darcy con la conocida ecuación de Poiseuille para un flujo laminar a través de capilares. Entonces, incorporando la Ec. 5.8 en la ley de Darcy, se obtiene

$$\mathrm{q} = -\mathrm{K_{ap}} \cdot \frac{d^2 \cdot \delta}{\eta} \cdot \frac{d\mathrm{h}}{dL}$$

y comparando con la ecuación de Poiseuille,

$$\mathrm{q} = -\frac{N \cdot \delta \cdot g \cdot R^2}{\eta} \cdot \frac{d\mathrm{h}}{dL}$$

donde N es un factor adimensional relacionado con la geometría del pasaje del fluido a través de los poros, R es el diámetro medio de los "capilares" y g la aceleración de la gravedad.

Es posible expresar la conductividad hidráulica K como

$$\mathrm{K} = (N \cdot R^2) \frac{\delta \cdot g}{\eta} = k \frac{\delta \cdot g}{\eta}$$

En esta expresión, k contiene toda la información sobre el medio a través del cual fluye el líquido, mientras que la relación $\frac{\delta}{\eta}$ contienen toda las propiedades del líquido. El parámetro k se suele denominar permeabilidad intrínseca y tiene unidades de m^2 o cm^2 dependiendo de la fuente bibliográfica, mientras que K tiene unidades de $m \cdot s^{-1}$ o $cm \cdot s^{-1}$.

Tabla 5.4: valores representativos para distintos materiales y capacidad de drenaje a través de los mismos. Fuente, R. Whitlow: Basic Soil Mechanics, 3ª Ed, Addyson Wesley - Longman Ltd. (199y3), página 93.

K (m/s)	material	Capacidad para drenar
0,04 - 100	Grava	Alta capacidad de drenaje
$3x10^{-5}$ - 0,04	Arena - Mezclas de grava/arena	Buena a media capacidad de drenaje
$3x10^{-7}$ - $3x10^{-5}$	Arena fina/limo y limo arenoso - Formado por arcillas erosionadas	Bajo a muy bajo nivel de drenaje
10^{-9} - $3x10^{-7}$	Limo arcilloso - arcillas no erosionadas	Prácticamente impermeable

De la Tabla 5.4 puede observarse que la capacidad de drenaje puede caer en más de 10 órdenes de magnitud entre grava limpia y una arcilla casi impermeable.

Consideremos un acuífero cuya k = 1×10^{-9} cm^2, y tomemos los valores de la densidad y el coeficiente de viscosidad del fluido es igual a la del agua, esto es 1 g$\times$cm^{-3} y 0,01 g$\times$cm$^{-1}\times$s^{-1} respectivamente y g=980 cm$\cdot$s^{-2}, entonces la conductividad hidráulica valdrá

$$\mathrm{K} = k\,\frac{\delta \cdot g}{\eta} = 1\times10^{-9}\,cm^2 \cdot \frac{1\,g\cdot cm^{-3}\times 980\,cm\cdot s^{-2}}{1\times10^{-2}\,g\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}} \approx 1\times10^{-4}\,cm\cdot s^{-1}$$

Las arcillas tienen alta porosidad, pero al ser el tamaño de los poros muy pequeños, la conductividad hidráulica es bastante baja como se muestra en la Tabla 5.4.

Como se mencionara previamente, la conductividad hidráulica puede variar tanto con la dirección como con la ubicación. Los acuíferos homogéneos son aquellos donde K es la misma en todas las direcciones y ubicaciones, mientras que los heterogéneos no. Para partículas alargadas en la dirección del flujo pero agrupadas sobre ellas en la dirección vertical, la relación de las conductividades hidráulicas verticales a horizontales varían entre 0,1 a 0,001, indicando que el fluido se desplaza con mayor facilidad en la dirección del horizontal. Para partículas cuasi esféricas, esta relación es cercana a la unidad.

La conductividad horizontal se toma, por ejemplo, siguiendo la dirección de la estratificación del suelo, mientras que la vertical se toma perpendicularmente a esta.

Si el acuífero tiene un espesor h, que corresponde a la profundidad de la zona completamente saturada, se puede definir el parámetro *transmisibilidad T* como T=K$\cdot$h, cuyas dimensiones son de m^2.s^{-1} o, por fines prácticos se suele expresar como unidades de volumen por día y por metro. Es común dar el volumen unidades de litro (L). Valores típicos de T se encuentran entre 1×10^6 a 1×10^4 L.d^{-1}.m^{-1}. Pozos artesianos o para irrigación de campos, valores del orden de 1×10 L$\cdot$d$^{-1}\cdot$m^{-1} son adecuados para su uso práctico.

Si el acuífero está constituido por n estratos paralelos de espesor h_n cada uno y su correspondiente conductividad hidraúlica K_n cada uno de ellos, es posible definir un promedio

en la dirección x del flujo, <Kx>, dado por $< K_x >= \dfrac{\sum_n K_{x,n} \cdot h_n}{\sum_n h_n}$, mientras que si está formado por estratos de longitud ℓ_n perpendiculares al flujo y Kn es la conductividad hidráulica asociada, entonces la conductividad hidráulica promedio en la dirección z (perpendicular al suelo) se calcula de la siguiente forma, $< K_z >= \dfrac{\sum_n \ell_n}{\sum_n \ell_n / K_{z,n}}$.

En el primer caso, la transmisibilidad del acuífero estará dada por $T =< K_x > \cdot \sum_n h_n = < K_x > \cdot h$, mientras que en el segundo caso, el espesor del acuífero no juega ningún papel.

Un ejemplo sencillo permitirá entender cómo se aplican estas ecuaciones. Se tiene una secuencia de arenisca y pizarra intercaladas, de manera que el espesor de la arenisca es de 225 m y la de la pizarra de 75 m. La conductividad hidráulica horizontal y horizontal de la arenisca vale 10^{-5} m·s^{-1} y las correspondientes a la pizarra 1,92×10^{-12} m·s^{-1}. Teniendo en cuenta que $\sum_n h_n = \sum_n \ell_n = 300\,m$, entonces los valores promedios para <Kx> y <Kz> valdrán,

$$< K_x >= \frac{\sum_n K_{x,n} \cdot h_n}{\sum_n h_n} = \frac{1\times10^{-5} \times 225 + 1{,}92\times10^{-12} \times 75}{300} = 7{,}5\times10^{-6}\, m \cdot s^{-1}$$

$$< K_z >= \frac{\sum_n \ell_n}{\sum_n \ell_n / K_{z,n}} = \frac{300}{\dfrac{225}{1\times10^{-5}} + \dfrac{75}{1{,}92\times10^{-12}}} = 7{,}7\times10^{-12}\, m \cdot s^{-1}$$

Estos resultados muestran que en el flujo horizontal las conductividades hidráulicas más altas dominan el comportamiento del acuífero, mientras que en caso de flujo vertical, las conductividades hidráulicas más bajas determinan la conducta del sistema. La transmisibilidad, en consecuencia será mayor en el primer caso que en el segundo, bajo el mismo espesor y gradiente hidráulico.

En la Tabla 5.5 se listan valores de literatura de las conductividades de algunos materiales de acuíferos.

Tabla 5.5: Valores típicos de conductividades hidráulicas en algunos tipos de sólidos

Material	Conductividad horizontal (m.s^{-1})
Depósitos fluviales	10^{-5} a 10^{-2}
Arenisca	10^{-10} a 10^{-5}
Tiza	10^{-8} a 10^{-5}
Mármol fracturado	10^{-8} a 10^{-5}
Pizarras	10^{-13} a 10^{-9} / 10^{-5}
Dolomita	10^{-9} a 10^{-5}
Arcilla	0,11 a 10^{-12}
Grava fina a gruesa	1 a 10^{-3}
Arena fina a gruesa	10^{-2} a 10^{-7}
limo	10^{-5} a 10^{-9}

Los materiales presentan una amplia variedad de valores de las conductividades hidráulicas. En la Tabla 5.6 se listan algunos valores de las conductividades horizontales y verticales observados para algunos materiales presentes en acuíferos no confinados estudiados en la Base Borden de la Fuerza Aérea de Canadá (*E.A. Sudicky, Water Resources Research, **22** (1986), p. 2060-2082*)

Tabla 5.6: Valores de las conductividades horizontales y verticales en algunos tipos de sólidos en suelos de la región . (Fuente: P. Domenico & F. W. Schawrz, Physical and Chemical Hydrology, 2nd Ed., J. Wiley & Sons (1998))

Material	Conductividad horizontal (m.s^{-1})	Conductividad vertical (m.s^{-1})
Sulfato de Calcio anhidro (Anhidrita)	10^{-14} - 10^{-12}	10^{-15} - 10^{-13}
Carbonato de Calcio (Tiza)	10^{-10} - 10^{-8}	5×10^{-11} - 5×10^{-9}
Calizas (CaCO3 con trazas de MgCO3 y otros carbonatos), tierras de dolomita [CaMg(CO3)2]	10^{-9} - 10^{-7}	5×10^{-10} - 5×10^{-8}
Arenisca (tiene presente cuarzo, feldespato o fragmentos de roca)	5×10^{-13} - 5×10^{-7}	$2,5\times10^{-13}$ - 5×10^{-11}
Pizarra	5×10^{-14} - 5×10^{-12}	10^{-15} - 5×10^{-13}
Sal	10^{-14}	10^{-14}

El movimiento de las zonas no saturadas suele ser vertical, pero estas zonas pueden incluir capas de materiales que contribuyen con movimientos horizontales pues poseen coeficientes de conductividad hidráulicos o permeabilidades horizontales que excedan los movimientos verticales.

5.5 Propiedades fisicoquímicas de los suelos

5.5.1 Transporte de Calor

El calor puede ser transportado por los mismos mecanismos que estudiamos en gases: conducción, convección y radiación. Estos procesos pueden tener lugar en forma simultánea, pero a veces uno de ellos predomina sobre los otros.

La ley de Fourier describe la transferencia de calor como consecuencia de un gradiente de temperatura establecido en el sistema. El flujo J es opuesto a ese gradiente y se define como la cantidad de calor transferido a través de la unidad de área y la unidad de tiempo. La ley se expresa como ya se ha visto previamente, $\vec{J} = -\kappa_T \cdot \vec{\nabla T}$ y vale también para sólidos como para gases y líquidos. El coeficiente κT es el coeficiente de conductividad térmico, y expresa la cantidad de calor transferida por unidad de área y tiempo bajo un gradiente de 1 K por metro, por lo que sus unidades son $J.K^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$ o $W.K^{-1}.m^{-2}.s^{-1}$, con W indicando vatios.

En los suelos, tanto los sólidos como el agua y aire presentes en ese medio, transportan energía bajo la forma calor. La ecuación de Fourier puede ser aplicada siempre que las temperaturas de ambas fases sea la misma, y T es la temperatura promedio de ambas fases. En esta situación es necesario describir un flujo efectivo y una constante de proporcionalidad efectiva, manteniendo la forma de ley. Las propiedades térmicas de estos materiales difieren entre sí, por lo que esta diferencia tiene que ser considerada en el análisis de transporte de calor. Si χ es la fracción del suelo ocupada por el fluido con un $\kappa_{T,a}$ y $(1-\chi)$ es la fracción ocupada por el suelo con una coeficiente de conductividad $\kappa_{T,s}$, entonces el flujo total sera la suma de ambas contribuciones, de manera que para una transferencia de calor en una dirección estará dada por la Ec. 5.9

$$\vec{J} = -[\chi \cdot \kappa_{T.a} + (1-\chi) \cdot \kappa_{T.s}]\vec{\nabla T} = -\kappa_e \cdot \vec{\nabla T} \qquad \text{Ec. 5.9}$$

La conductividad térmica efectiva estará dada por $\kappa_e = \chi \cdot \kappa_{T.a} + (1-\chi) \cdot \kappa_{T.s}$ siendo su valor mayor cuando los líquidos fluyen a través del suelo en comparación con aquellos que están estancados.

La convección está asociada con el movimiento del fluido, y el mismo está descrito por la ley de Newton (también conocida como la ley de Newton-Richman) (Ec. 5.10)

$$\vec{J}_{conv} = -\alpha \vec{\nabla T} \qquad \text{Ec. 5.10}$$

El parámetro α es llamado coeficiente de convección. El mismo está relacionado con la velocidad de flujo de la ley de Darcy, para lo cual se debe multiplicar por la densidad del fluido (δ) y el calor específico c_p. De esta manera, $\alpha = \delta \cdot c_p \cdot q$, limitando la convección a la fase fluida.

Por lo tanto, la conductividad térmica posee dos contribuciones, una que no depende del fluido y otra que sí.

En la Tabla 5.7 se listan valores de las conductividades "efectivas" de algunas rocas presentes en los acuíferos y en suelos. A mayor porosidad, menor conductividad térmica.

Tabla 5.7: Valores de conductividades efectivas. El agua tiene un valor menor que la mayoría de los minerales

Material	cuarzo	arenilla	caliza	dolomita	arcilla	Agua	aire
κ_e/J.m^{-1}.s^{-1}.K^{-1}	8,4	3,8	2,1	1,7 a 4,2	0,8	0,5	0,03

5.5.2 Conductividad eléctrica en suelos y aguas subterráneas

La resistencia eléctrica de los suelos es una propiedad que depende de muchas variables, como su composición, textura, el contenido de agua, la concentración de sales solubles.

La resistencia de un material o de una solución depende de la relación que existe entre la longitud del sistema conductor ℓ y el área transversal A, esto es ℓ/A. Esta relación se conoce como la constante de la celda k, cuya unidad es cm^{-1}. Por lo tanto, la ley de Ohm para R permite expresarla como $R = \rho \cdot k$. El parámetro ρ es la resistencia específica y su unidad surge de la lectura directa de la ley de Ohm, a saber, Ω·cm o Ω·m.

La conductividad eléctrica C (a veces identificada como CE en textos ambientales relacionada con suelos) es la conductancia que ofrece el material o la solución cuando se hace circular corriente eléctrica. Es la inversa de la resistencia, de manera que $\mathrm{C} = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho \cdot k}$

La unidad de la conductividad C es el Siemens. A la inversa de la resistencia específica o resistividad ρ se la identifica como la conductividad específica κ. Luego, $\mathrm{C} = \frac{\kappa}{k}$ siendo sus unidades S·cm^{-1}. La conductividad específica corresponde a la conductancia de una celda de longitud y área unitarias. Si la celda es un cubo, entonces se reduce a la conductancia de una celda de arista unitaria.

La conductividad eléctrica de suelos es una herramienta adecuada para estudiar problemas de salinidad, contaminantes y su distribución, contenido de humedad, etc. La estimación cuantitativa del contenido de la fracción de las sales solubles, se realiza a partir de las medidas de conductividad eléctrica en soluciones extraídas de los suelos.

La medida de la conductividad eléctrica se puede realizar insertando los electrodos directamente en el suelo, extrayendo agua del suelo o subterránea. Con mayor frecuencia, la conductividad de un suelo es la que se mide en un extracto acuoso en el cual existe una relación suelo/agua definida, la que debe ser indicada en cada medida. Para las determinaciones normales se recomienda trabajar con una relación de una parte de suelo a 2,5 de agua (o 1,5 de agua). Sin embargo, las extracciones desde suelos empleando una relación agua a suelos mayores a la indicada previamente son menos exactas, ya que desde ese suelo se puede extraer una mayor cantidad de sales que las normales

La técnica para medir estas propiedades requiere del empleo de un conductímetro que funciona sobre la base de un puente de Wheastone modificado para emplear corriente alterna (CA). Las resistencias de las ramas del puente R_1, R_2, R y la de la celda R_C son la base en la

que sustenta este puente. Cuando no circula corriente por el galvanómetro, se debe cumplir que $\mathrm{R_C} \cdot R_2 = R_1 \cdot R$ de la cual se obtiene la conductividad C (Fig. 5.4).

La constante de la celda se determina trabajando con soluciones patrones de KCl midiendo la relación $\mathrm{k} = \frac{\kappa}{C}$. Las medidas deben realizarse controlando la temperatura, pues esta propiedad depende de ella. Esto se debe a que la velocidad terminal de los iones depende en forma inversa de la viscosidad del medio. La disipación de energía que implican estos movimientos se traduce en una variación de la temperatura (que, si no se controla, debería aumenta), disminuyendo la viscosidad (como se discutió en el Capítulo 2), y alterando la medida de la conductividad de la solución. En general, las determinaciones se realizan a 25 °C

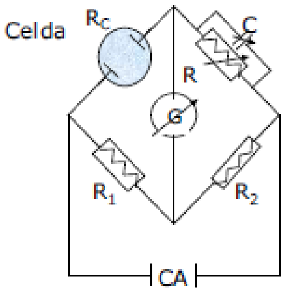


Fig. 5.4: Esquema de un puente de conductividad básico para corriente alterna (CA)

Tortuosidad y conductividad eléctrica

La medida de esta propiedad muestra variaciones importantes y está afectada por distintos factores ambientales, naturales (porosidad del suelo, tortuosidad, clima, biota en el área, naturaleza de los materiales propios del suelo) y antrópicos. Los suelos que poseen una contribución importante de aguas subterráneas poseen altas conductividades, comparadas con la del agua pura, cuya conductividad es menor a 10^{-8} S·cm^{-1} o 0,01 µS·cm^{-1}. La conductividad eléctrica puede expresarse en S·m^{-1}. La unidad Siemens, S, es la inversa de la resistencia (R) que presenta un material o una solución, la cual se expresa en ohm (Ω). Las aguas de los glaciares poseen conductividades muy bajas, del orden a las medidas en agua destilada, mientras que las de lagos con importantes contribuciones de aguas subterránea varían entre los 50 a 1500 µS·cm^{-1}, pero mucho menores que las de las aguas de mar (30-50 mS·cm^{-1}; donde 1mS = 1000 µS).

Los rellenos urbanos son fuentes de contaminación de las aguas subterráneas y del suelo debido a la producción de lixiviados y su migración a través de la basura, que contribuyen a la variación de la conductividad eléctrica.

Por otro lado, las medidas de conductividad de los suelos se emplean para *estimar* su contenido de arcillas y la conductividad hidráulica.

La Tabla 5.8 se muestran rangos de conductividad eléctrica y resistividad eléctrica para algunos materiales presentes en suelos. Se indica la conductividad eléctrica del agua de mar por fines comparativos.

El transporte de agua en la llamada zona vadosa ya definida, es importante desde distintos puntos de vista. Esta zona presenta una capacidad importante de infiltración e influye en la escorrentía del agua superficial, pero también es relevante la relación que existe entre estas aguas y las subterráneas. El transporte tanto de agua y su almacenamiento a través de esta zona tiene impacto cuando en ella se introducen agentes contaminadas resultantes de la actividad agrícola (plaguicidas y fertilizantes).

La presencia de iones en el agua se puede estudiar a partir de medidas de la resistividad de los suelos parcialmente saturados en agua, así como analizar el efecto de la porosidad y la tortuosidad de estos suelos. Analizaremos dichos efectos admitiendo que el transporte tiene lugar en la fase líquido que satura los poros sin aporte desde la fase sólida, donde ocurren interacciones específicas, como adsorción, intercambio iónico, etc. El transporte se acota al flujo newtoniano en un medio poroso. La estructura del medio poroso, donde circula el líquido, se visualiza como una red de canales interconectados.

Tabla 5.8: Conductividad eléctrica de aguas y suelos.

Material	Conductividad eléctrica (mS/m)	Conductividad eléctrica (μS/cm)	Resistividad eléctrica (Ohm.m)	Comentario
Agua de superficie y subterránea	5-150	50-1500	6-200	Amplia variabilidad
Agua de mar	3000-5000	30000-50000	0.2-0.33	Promedio: 3270 mS/m
Materiales no consolidados	10-1000	100-10000	1-100	Dependencia con la saturación y la naturaleza del material.
Rocas sedimentarias	1-200	10-2000	5-1000	
Arcillas	25-250	250-2500	4-40	Relevancia del tipo de arcilla y de la humedad
Suelo arcilloso con un 40 % de contenido en arcilla	125	1250	8	El incremento del porcentaje de arcilla decrece la resistividad

En este caso, la densidad de corriente está dada por la ley de Ohm, $\vec{j} = -\kappa \cdot \vec{\nabla} E$, donde E es el potencial eléctrico. Pero esta relación vale para soluciones, aunque en los medios porosos no conductores, es necesario introducir la porosidad (n) y la tortuosidad τ (más bien el valor promedio de esta magnitud), a saber, $\vec{q}_i = -n \cdot \kappa \cdot \tau \cdot \vec{\nabla} E$, donde q_i es carga transferida en la unidad de tiempo y de área del medio, constituida por los huecos y el sólido. El factor $n \cdot \kappa \cdot \tau$ describe la conductividad eléctrica del fluido. La comparación con la conductividad eléctrica del fluido o solución salina que satura los poros, permite estimar la tortuosidad τ, pero

expresada como n·τ. En general, τ depende de cómo están efectivamente interconectados los poros en el suelo.

La resistencia de un material R de resistencia específica ρ, longitud L y sección transversal A cumple con la ley de Ohm, $R = \rho\, L/A$. La resistencia específica corresponde, por definición, a la resistencia que presenta un cubo de arista unitaria frente al pasaje de una corriente eléctrica que ingresa a través de una sus caras y sale a través de la otra.

En estudios realizados a lo largo de muchos años, se ha propuesto una relación sencilla que cubre distintos intervalos de porosidad y salinidad. En la década de 1940, R. G. Archie estableció la vinculación entre la resistencia específica (ρ_0) del material poroso (por ejemplo, arena o del tipo de roca que compone el suelo) saturada de líquido que contiene electrolitos disueltos comparada con la resistencia específica (ρ_w) de los poros donde se almacena la solución con los iones disueltos (R. Archie, Trans. A.I.M.E. **146**, (1942) 64-61).

A la relación ρ_0/ρ_w se la denomina *Factor de Formación* (F), que es una de las propiedades eléctricas empleadas en el estudio de poros saturados de fluidos. Esta propiedad se emplea para determinar la concentración salina en rocas. El factor F es mayor que la unidad en el caso de un suelo con baja conductividad eléctrica. En general mide el efecto de la estructura de los poros en la resistencia de la muestra. Cuando el material tiene alta resistencia, la corriente eléctrica circula a través del fluido presente en los poros. *Por este motivo, F está estrechamente relacionado con la porosidad del suelo o de la roca*.

Se ha propuesto que la conductividad eléctrica presenta dos contribuciones, la longitud de la trayectoria (L) dentro del poro y su orientación por un lado y la reducción de la sección eficaz de los poros (A) por el otro. Estas dos magnitudes se pueden relacionar con la porosidad, identificada como A/L. Por lo tanto, es de esperar que F sea inversamente proporcional a la porosidad.

Consideremos un modelo capilar para un poro, siendo L su longitud y A su sección transversal. Tomemos como L_e la longitud efectiva del capilar y por a su sección transversal, tal como se ejemplifica en la Fig 5.5.

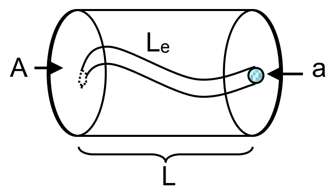


Fig. 5.5 esquema de un poro hipotético y de un capilar cuya longitud efectiva es L_e de sección transversal *a*.

Las rocas pueden tratarse como un soporte aislante, por lo que la conductividad estará dada por el electrolito dentro de los poros irregulares y tortuosos. La resistencia de una roca de resistividad ρ_0, longitud L y sección transversal A, que incluye la matriz y los poros esquematizados en el modelo de la Fig. 5.5, se escribe $R = \rho_0\, L/A$. La conductividad se realiza a través de los poros de longitud efectiva L_e y sección transversal *a*, donde se almacena el agua con sales disueltas y resistencia específica ρ_w, por lo que la ley de Ohm de este

sistema se expresa como $R = \rho_w L_e / a$. La resistencia específica ρ_w depende tanto de la concentración del electrolito como de la temperatura y corresponde al fluido que rellena los poros. Combinando estas expresiones, se obtiene $\rho_0 L/A = \rho_w L_e / a$. Esta igualdad se puede reorganizar para introducir la tortuosidad τ y la porosidad n.

$$\rho_0 = \rho_w \frac{L_e}{L} \frac{A}{a} \qquad \text{Ec. 5.11}$$

La tortuosidad puede definirse como $\tau = L_e / L$ que representa la relación entre la longitud efectiva L_e o distancia real recorrida por el fluido y la distancia recta más corta L en la dirección de flujo (Ver Fig. 5.5) y la porosidad está vinculada con relación del área de la matriz A dentro de la cual se halla el poro de sección transversal a. En la literatura, τ se define también como el cociente del cuadrado de estas longitudes, aunque no es necesariamente un aspecto fundamental. Para entender este aspecto, multipliquemos y dividamos la Ec. 5.12 por L_e y L.

$$\rho_0 = \rho_w \left(\frac{L_e}{L} \right)^2 \frac{A \cdot L}{a \cdot L_e} \qquad \text{Ec. 5.12}$$

Observar que en la Ec. 5.12, la relación $\frac{A \cdot L}{a \cdot L_e}$ es también el cociente entre el volumen total de la matriz y el volumen de los poros. Recordando la definición de porosidad ya introducida, $n = \frac{a \cdot L_e}{A \cdot L} = \frac{V_{huecos}}{V_{total}}$, la Ec. 5.12 permite expresar el factor de formación como $F = \frac{\rho_0}{\rho_w} = \frac{1}{n} \left(\frac{L_e}{L} \right)^2$, siendo la tortuosidad $\tau = \left(\frac{L_e}{L} \right)^2$. Finalmente $F = \frac{\tau}{n}$.

Hay varias formas de definir la tortuosidad, una de ella está basada en los coeficientes de difusión del fluido en un medio poroso comparado con el correspondiente al fluido; así $\tau = D_0 / D$, con D el coeficiente de difusión de las partículas en ambos tipos de medios.

El desplazamiento de las partículas responde al movimiento Browniano. En poros, las paredes restringen el movimiento difusional, por lo que el movimiento difusional es ahora una función del tiempo. Luego, $D(t) = \langle r^2(t) \rangle / 6 \cdot t$, indicando que esta magnitud es una función del tiempo de observación. Para largos períodos de tiempo, D(t) está controlado por la tortuosidad del material. Una de las técnicas que pueden emplearse para realizar estudios sobre tortuosidad es la relajación magnética nuclear (L. L. Latour, R.L. Kleinber, P.P. Mitras and C.H. Sotak, J. Magnetic Resonance, Series A, **112** (1995), 83-91).

El conocimiento del Factor de Formación es muy importante para evaluar el potencial de un reservorio de petróleo a partir de medidas de conductividad.

Conductividad eléctrica y sus implicancias en las actividades agrícolas

> Es importante tener presente que los transportes de compuestos químicos en la zona de aeración (vadosa) están asociados a mecanismos complejos de naturaleza física, química, microbiológica. El transporte de compuestos químicos afecta la calidad del agua. Los mecanismos de percolación permiten transferir agua hacia las aguas subterráneas a través de las zonas no saturadas (zona vadosa). En las zonas donde el suelo se aproxima a la saturación, el flujo se produce a través de poros de mayor diámetro. A menor flujo de agua, se altera el transporte de de solutos incrementándose la trayectoria del flujo debido al aumento de la tortuosidad del suelo. En esta situación, aumenta el área de contacto del fluido y el tiempo de contacto con dichas paredes. Esto favorece el proceso de lixiviación incorporando sales solubles de los suelos salinos. Para solutos derivados el fósforo, a mayor tiempo de desplazamiento, la distancia recorrida es también mayor, incrementando el contacto con la superficie de los poros, así como los fenómenos de sorción favoreciendo la incorporación por las raíces de las plantas.

Los materiales presentes en los suelos poseen sus valores propios de conductividad eléctrica, los cuales dependen de la cantidad de humedad presente en las partículas. Se conoce que la arena tiene baja conductividad, las arcillas valores mayores y el limo tiene valores intermedios, permitiendo correlacionar esta propiedad con el tamaño de las partículas presentes en el suelo (Fig 5.6). El conocimiento de estos valores tiene importancia tanto en actividades agrícolas como en grandes construcciones.

Con estas medidas es posible determinar el tipo y profundidad de roca en el subsuelo, ubicar yacimientos de agregados y arcilla, medir extensión, salinidad y eventual contaminación de las aguas subterráneas. En el campo de la agricultura, las variaciones en las conductividades eléctricas pueden asociarse con propiedades específicas del suelo que afectan el rendimiento de la cosecha, tales como espesor de capa de suelo, pH, concentración de sales, y capacidad para almacenar agua (T. Doerge, Soil Electrical Conductivity Mapping, **9** (1999) Nro 19).

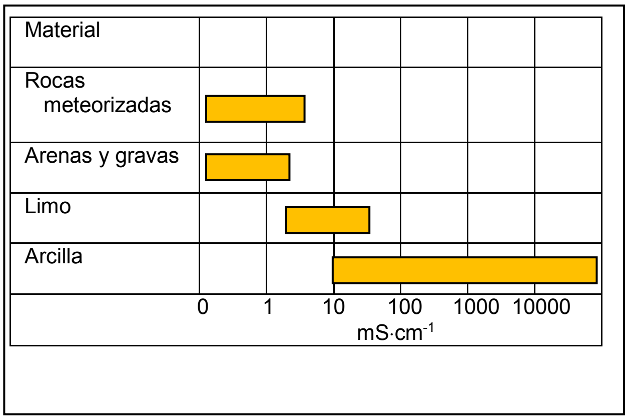


Fig. 5.6: Conductividad eléctrica de distintos tipos de suelos (Fuente: Paul W. Mayne, Barry R. Christopher, and Jason DeJong, U.S. Department of Transportation Federal Highway Administration, Publication No. FHWA NHI-01-031, May 2002).

Hay factores que afectan la conductividad eléctrica, como la porosidad del medio. A mayor porosidad del suelo, mayor conductividad eléctrica. Los suelos con mayor contenido de arcillas tienen mayor espacio libre, por ejemplo, que los suelos arenosos. Por otro lado, la salinidad debido a un exceso de sales disueltas es fácil de determinar a partir de este tipo de medidas.

Asimismo, una disminución de la temperatura por debajo del punto de congelación del agua, disminuye la conductividad eléctrica a causa del bloqueo parcial de los poros debido a la formación de hielo en sus intersticios.

La conductividad eléctrica de los suelos puede medirse *in situ* sin toma de muestra para fines analíticos. Esto es posible empleando dos tipos técnicas, uno eléctrica y otro electromagnética, que producen resultados equivalentes. En el primero es necesario el contacto físico con el suelo (Tipo I), no siendo este un requisito para el segundo (Tipo II). Estos equipos son de mucha utilidad en las tecnologías modernas en agricultura, donde esta propiedad juega un papel importante.

Los equipos tipo I, se montan sobre vehículos, particularmente tractores. En este tipo de instrumento, se emplean tres electrodos, donde con un par de ellos se aplica corriente eléctrica directamente en el suelo y el tercero mide la caída de potencial entre ellos. Este tipo de instrumento es voluminoso y es adecuado para ser empleado cuando se desean cubrir grandes áreas de un terreno.

Los equipos tipo II (Fig.5.7) funcionan sobre la base de la inducción electromagnética, siendo su gran ventaja que no es necesario el contacto directo con la superficie del suelo. El equipo está construido con una bobina transmisora y una receptora instalados en los extremos opuestos del instrumento. Uno de los sensores mide la intensidad del campo electromagnético inducido por la corriente, siendo esta intensidad proporcional a la conductividad eléctrica del suelo. La evaluación de la respuesta permite obtener información de la conductividad eléctrica a distintas profundidades.

.

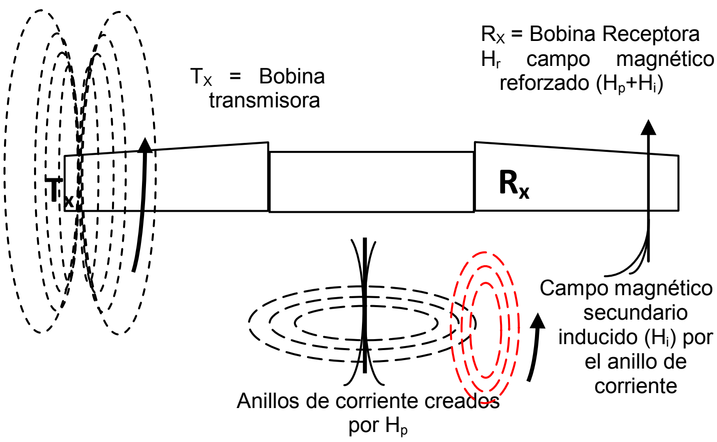


Fig. 5.7: Esquema de un instrumento estándar para medidas de conductividad a partir de la aplicación de inducción electromagnética. Para mayores detalles ver: (1) M. Paggi, N. Peralta, M. Calandroni, F. Cabria, J. L. Costa y V. Aparicio, Ciencia del Suelo, 31 (2013) volumen 2, versión On-line ISSN 1850-2067 y la bibliografía citada en ese trabajo. (2) S.M. Lescha, D.L. Corwin, D.A. Robinson, Computers and Electronics in Agriculture **46** (2005) 351–378

Mediante una bobina transmisora (T_x) se induce un campo magnético H_p tal como se esquematiza en la Fig. 5.7. Este campo, debido a las variaciones propias del suelo, crean un anillo de corriente en la parte inferior del suelo, y por la ley de Lenz, este anillo crea campo

magnético secundario H_1, el cual se superpone con el primero, generando una respuesta H_p+H_1 que es registrada por una bobina receptora R_x. Esta respuesta es aproximadamente lineal con la conductividad eléctrica del suelo. El instrumento se puede emplear de manera que el campo H_p sea horizontal o vertical. En modo horizontal, y en suelo homogéneo, la señal penetra entre 0,75 y 1 metro de profundidad, mientras que modo vertical entre 1,5 y 2 metros.

5.5.3 Presión osmótica

La presión osmótica π, es el resultado de la tendencia espontánea de transferir agua desde una solución de menor concentración en sales a una región donde esta concentración es mayor separadas por una membrana semipermeable (A.L. Capparelli, Fisicoquímica Básica, EDULP, 2011). Desde el punto de vista termodinámico, este fenómeno implica que el solvente (agua) se transfiere a través de la membrana semipermeable de la región de mayor potencial químico (mayor actividad del agua) a la región de menor actividad en el solvente. La presión osmótica se agrupa dentro de las propiedades coligativas, y como tal depende del número de partículas presentes en la solución.

La presión osmótica se origina en la diferencia de potenciales químicos entre el solvente puro (componente 1), cuya presión de vapor es p_1^* y la del solvente sobre la solución, cuya presión de vapor es p_1. Los potenciales químicos del solvente puro μ_1^* y del solvente en la solución μ_1 están dados por respectivamente por las siguientes relaciones generales, admitiendo comportamiento ideal del vapor

$$\mu_1^*(p^*,T) = \mu_1^\Theta + RT \cdot \ln p_1^* / p^\Theta \quad \text{y} \quad \mu_1\,(p,T) = \mu_1^\Theta + RT \cdot \ln p_1 / p^\Theta$$

Como la presión $p_1^* > p_1$, entonces $\mu_1^* > \mu_1$, y para compensar esta diferencia se genera el flujo de solvente desde el solvente puro hacia la solución (o si corresponde, desde la solución más diluida hacia la más concentrada). La relación p_1/p_1^* define la actividad del agua (a_1). En consecuencia, la expresión del potencial químico $\mu_1\,(p,T) = \mu_1^\Theta + RT \cdot \ln a_1$.

Si sobre un volumen V_{1m} de la solución se aplica una presión igual a la presión osmótica π, se debe verificar que $\pi \cdot V_{1,m} = \mu_1^* - \mu_1 = RT \cdot \ln\left(p_1^* / p_1\right)$. La presión de vapor del agua sobre la solución disminuye con el aumento de la concentración del soluto y en consecuencia aumenta la presión osmótica. Por lo tanto, se cumple que $\pi = \dfrac{RT}{V_{1,m}} \cdot \ln\left(p_1^* / p_1\right)$. Esta relación es general, pero en una primera aproximación, se puede admitir comportamiento ideal de la solución y aplicar la ley de Raoult, según la cual $x_1 = p_1 / p_1^*$. Realmente debería trabajarse con la actividad del agua, $a_1 = p_1 / p_1^*$, y por ser el agua subterránea una solución salina principalmente, debería recurrirse a evaluar los factores de actividad correspondientes.

Con esta consideración, $\pi = \frac{RT}{V_{1,m}} \cdot \ln x_1$. Si se toman dos componentes, $x_1+x_2=1$. Luego, en soluciones diluidas y aprovechando las propiedades de los logarítmos para argumentos menores que la unidad, se tendrá $\pi = -\frac{RT}{V_{1,m}} \cdot \ln(1-x_2) \cong -\frac{RT}{V_{1,m}}(-x_2)$. Si n_2 es el número de moles del componente 2, y n_1 el del soluto, entonces $x_2 = n_2/(n_1+n_2)$, y aproximando el volumen total de la solución diluida como $V = n \cdot V_{1,m}$, entonces $\pi \cong \frac{n_2RT}{V}$. Estas relaciones conducen a la expresión más sencilla de esta propiedad para una solución de un no electrolito cuya concentración es c conocida como la ecuación de Van't Hoff, $\pi = c \cdot RT$.

Cuando se trata de electrolitos, la concentración de iones (cationes y aniones) se puede corregir introduciendo el factor ***i*** de Van't Hoff, $\pi = i \cdot c \cdot RT$. En el caso de una solución acuosa de NaCl, este factor i=2, si fuese $CaCl_2$, i=3, etc. Esta expresión para π es válida para soluciones diluidas.

La presión osmótica es importante para el proceso de transferencia de agua a través de las raíces. Cuando su valor en el agua del suelo es superior al correspondiente de las células, el agua no se transfiere a través del tejido de la célula vegetal.

Los mayores valores de presión osmótica se observan en soluciones propias de los suelos salinos.

Los organismos acuáticos solo toleran ciertos valores de la presión osmótica de la solución en la que están presentes. En función de esto, se habla de condiciones hipertónicas, hipotónicas e isotónicas. Cuando la concentración de las soluciones es alta y la presión osmótica (hipertónica) de la solución es mayor que la de la célula, esta sufre daños o eventualmente muere debido a que hay transferencia de agua desde el interior de la misma hacia la solución hipertónica. Si la concentración es baja, se pueden alcanzar condiciones de hipotonicidad, y la célula toma agua de su entorno, se hincha para compensar este flujo desde el exterior, pudiendo alcanzar una situación en la que membrana se rompe. En general, las paredes celulares poseen la resistencia mecánica como para alcanzar este punto de ruptura, razón por la cual, muchos organismos se adaptan a vivir en condiciones isotónicas.

Es posible tratar el problema de la expansión de arcillas en contacto con agua de suelos sobre la base del fenómeno de ósmosis. Como se explicó previamente, las sales disminuyen el potencial químico del agua como consecuencia de la mayor cantidad de partículas por mol de electrolito y de las interacciones electrostáticas entre los iones, así como las que resultan con el material de los suelos.

Presión osmótica en arcillas

Las arcillas están constituidas principalmente por silicatos de aluminio hidratados, cuyo tamaño de grano es inferior a 2 μm. El material arcilloso se caracteriza por una baja resistencia eléctrica (entre 5-60 Ω·m), causada por la conductividad superficial del mismo. Debido a que

las arcillas son planas, el agua difunde en el material incrementando la superficie específica hasta órdenes de 1×10^3 $m^2\cdot g^{-1}$. En estos materiales, los cationes presentes son reemplazados por otros de mayor valencia, por lo que su superficie eléctrica es negativa. Esta carga negativa es compensada por la concentración de cationes en los poros que contienen agua en las vecindades de la superficie del material.

Este proceso está asociado con la *capacidad de intercambio de cationes*.

La superficie especifica una arcilla es la suma del área externa más la interna de las partículas que la constituyen. Por la naturaleza laminar del material y el pequeño tamaño de sus partículas, la superficie externa de las arcillas es más elevada.

Las arcillas que contienen un alto contenido de sodio poseen una superficie específica del orden de los 30 a 50 $m^2\cdot g^{-1}$ pero al ponerse en contacto con soluciones acuosas, esta área se incrementa hasta unos 300 $m^2\cdot g^{-1}$. Las arcillas cálcicas pueden incrementar la superficie específica hasta unos 250 $m^2\cdot g^{-1}$.

Un esquema de una arcilla idealizada se muestra en la Fig. 5.8.

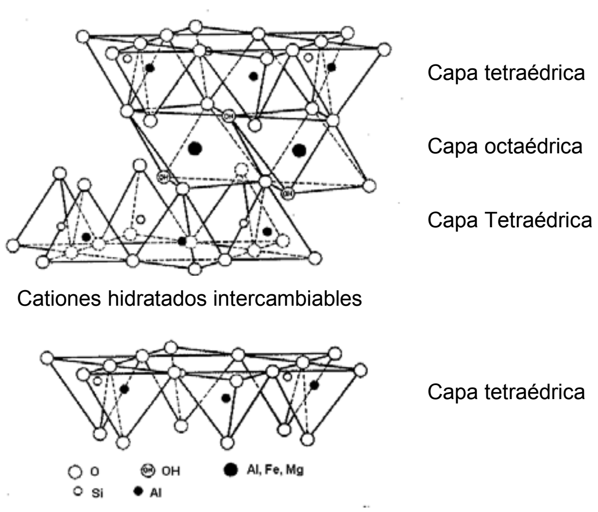


Fig.5.8: Esquema simplificado de una arcilla en la que se muestra la disposición de las capas o láminas y la región en la que se hallan cationes intercambiables hidratados (Fuente: M.Muñoz, Diseño, síntesis y aplicación de catalizadores a base de polioxometalatos soportados en sistemas oxídicos de tipo natural y sintético, Tesis, UNLP, 2010).

Los silicatos laminares se caracterizan por la presencia dos tipos de bloques, uno de ellos constituidos de capas de tetraedros (***T***) que comparten tres vértices y otro bloque de octaedros (***O***) unidos por aristas formados por átomos metálicos coordinados a átomos de O o de iones OH sin la participación de silicio. La combinación entre dos capas tetraédricas y una octaédrica extendida en dos dimensiones puede dar lugar a diferentes tipos de especies laminares (***T-O***, o ***T-O-T***, también identificadas como 1:1 ó 2:1 respectivamente), siendo de interés aquellos en los espacios entre las capas permitan albergar cationes anhidros o hidratados. Estos cationes permiten compensar la densidad de carga negativa de estas estructuras.

Si bien el espacio entre las láminas de la arcilla contiene cationes hidratados (cationes intercambiables con el entorno). debido a que en los planos hay una densidad relativamente pequeña de carga negativa (debido a la presencia de enlaces Si-O en el límite de las láminas),

la afinidad entre las láminas es débil. Como consecuencia, el agua penetra fácilmente en el espacio entre las láminas produciendo un hinchamiento o expansión del espacio entre ellas (Fig. 5.9). Cuando la cantidad de agua que ingresa es alta, las arcillas tienden a formar suspensiones coloidales.

La capacidad de expansión depende de si la arcilla es sódica o cálcica. La primera, permite una mayor capacidad de retención de agua entre las láminas mientras, que por la mayor intensidad de las fuerzas electrostáticas determina una reducción de la cantidad de agua que puede ser absorbida. El proceso de hinchamiento se esquematiza en la Fig. 5.9.

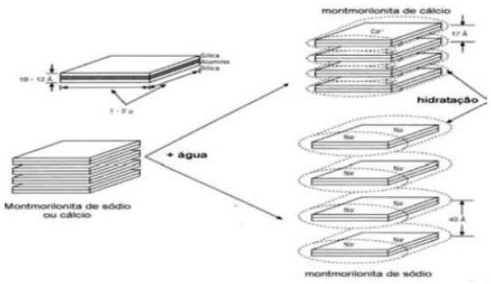


Fig. 5.9: Diferencias en el hinchamiento de una bentonita sódica comparada con una bentonita cálcica.

Es de esperar que el potencial químico del agua intercalada entre las partículas de arcilla o entre láminas de este material sea menor que la del potencial químico del agua pura. Los cationes presentes en las arcillas, y que pueden intercambiarse, no pueden difundir desde el sólido hacia el agua, por lo que para compensar la diferencia entre los potenciales químicos debe transferirse agua hacia el interior de la arcilla. Sin embargo, no hay manera directa de evaluar este cambio de potencial químico generado por la interacción con las superficies entre la arcilla y los cationes de intercambio.

Cuando una arcilla seca se sumerge en una solución de sal diluida, la energía libre de agua en la fase de arcilla es inicialmente más baja que la de la solución. Dado que los cationes de intercambio no pueden difundirse fuera de la fase de arcilla, las moléculas de agua deben difundir hacia el interior de la misma. Por lo contrario, si se incrementa la concentración salina de la solución, la transferencia de agua ocurre desde el interior de la arcilla hacia el exterior.

El comportamiento del sistema puede visualizarse como la transferencia de solvente a través de una membrana semipermeable entre regiones de distinta concentración salina generando el equivalente a una presión osmótica. Aunque no existe una membrana de estas características que separe la arcilla de la solución, la capacidad de las arcillas coloidales para modificar su capacidad para confinar electrostáticamente a los cationes en una región cercana a la superficie limita su libre transferencia, por lo que actúa como un mecanismo esperable para una membrana semipermeable. Por el contrario, a diferencia de los cationes, el agua es libre de moverse dentro y fuera de la fase de arcilla.

La capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que una arcilla puede absorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del

total de cargas negativas del mineral. Las arcillas pueden intercambiar los cationes adsorbidos haciendo circular una solución que contenga el nuevo tipo de ión que desea intercalarse.

La capacidad de intercambio depende del tipo de arcillas con la que se trabaje y se debe fundamentalmente a la propiedad de reemplazar los cationes interlaminares, débilmente ligados a su estructura, por otros cationes diferentes cuando estos últimos se encuentran en solución acuosa. La relativa facilidad con que los cationes pueden ser reemplazados en la región interlaminar viene dada a grandes rasgos por la serie: $Li^+ < Na^+ < H^+ < K^+ < NH_4^+ << Mg^{2+} < Ca^{2+}$. En general, la mayor carga y el menor radio atómico aumentan la preferencia de la arcilla por un catión.

Recordando la expresión del potencial químico $\mu_1\,(p,T) = \mu_1^{\Theta} + RT \cdot \ln a_1$ para el agua, entonces la actividad del agua en las arcillas puede emplearse como un criterio adecuado para describir el estado de hidratación y de su potencial de adsorción. La actividad del agua en arcillas puede aproximarse, $a_{agua\ en\ arcillas} \cong p_1 / p^{\Theta}$, admitiendo comportamiento ideal del vapor. En esta expresión, p_1 es la *presión del vapor de agua en el material*. En esta aproximación no se consideran aguas de hidratación. La actividad del agua depende de la temperatura, la solubilidad de los solutos y su potencial de disociación, así como la matriz donde se encuentra. La ecuación equivalente a la de presión osmótica para no electrolitos, en el sistema arcilla-agua, toma la forma $\pi = -\dfrac{RT}{V_{1,m}} \cdot \ln\left(a_{agua\ en\ arcilla} / a_{agua}\right)$.

Sin embargo, las arcillas no son membranas semipermeables perfectas, pues inciden en su comportamiento las dimensiones de los poros, la capacidad de intercambio catiónico, las imperfecciones cristalinas del material, etc. Por este motivo, se introduce en la expresión de π un coeficiente de membrana α. De esta manera, $\pi = -\alpha \cdot \dfrac{RT}{V_{1,m}} \cdot \ln\left(a_{agua\ en\ arcilla} / a_{agua}\right)$. El coeficiente de membrana se calcula sobre la base de los radios de los poros (r_p), del agua (r_a) y del soluto (r_s) según la expresión $\alpha = 1 - (r_p - r_s)^2 / (r_p - r_a)$.

5.5.4 Capacidad de intercambio de cationes (CEC)

El intercambio catiónico es un proceso importante en los suelos, pues regula el consumo de nutrientes por parte de las plantas, además de formar parte del mecanismo de retención de iones de metales pesados y tóxicos limitando su movilización.

Esta magnitud se define como la capacidad de los suelos para absorber e intercambiar cationes. La misma depende tanto del área superficial (S) de la arcilla como de su carga (σ_t) y se calcula como $CEC = S \times \sigma_t$. Esta magnitud se determina extrayendo, preferiblemente a todos los cationes del suelo mediante el empleo de una solución que contiene un catión definido para el intercambio. La CEC se expresa en miliequivalentes por cada 100 g de arcilla o

en centimoles por kg. El valor del parámetro CEC varia con el tipo y cantidad de sustancia coloidal presente en el suelo. Por ejemplo, en suelos con alto contenido de materia húmica, se puede determinar una CEC de 200 $mEq \cdot 100\ g^{-1}$, mientras que una arcilla podría oscilar de 10 a 150 en las mismas unidades.

Los cationes pueden presentar diferentes capacidades para intercambiar otros cationes adsorbidos. La cantidad de cationes adsorbidos e intercambiados no son necesariamente equivalentes. Los cationes divalentes son retenidos con mayor intensidad que los monovalentes. Por esta capacidad de los iones divalentes, se suele emplear Ba^{+2} como catión de intercambio. Sin embargo, en contacto con la arcilla, este catión es fuertemente adsorbido, pero como defecto, presenta una menor capacidad de penetración en el material. En consecuencia, la cantidad de cationes intercambiados suele ser menor que la del Ba^{+2} adsorbido. Por el otro lado, el catión NH_4^+ posee una menor capacidad de adsorción, pero una mayor penetración en la matriz del suelo.

También un método ampliamente empleado consiste en medir la CEC de humus (S) determinando la cantidad de moles (o equivalentes) de protones intercambiados en el proceso con iones calcio o bario.

Si $SH_2(s)$ representa una partícula de humus (S) que tiene dos protones disociables, que interacciona con iones Ca^{2+}, entonces el proceso neto es $SH_2(s)+Ca^{2+} \rightleftarrows SCa + 2H^+$.

Si por el contrario, la partícula de humos tuviese un protón intercambiable, la interacción con Ba^{2+} satisface la siguiente ecuación, $2\ SOH(s)+Ba^{2+} \rightleftarrows (SO)_2Ca + 2H^+$.

La determinación de la capacidad de intercambio en suelos que contienen $CaCO_3$, puede llevarse a cabo empleando una sal de sodio, como el acetato de sodio 1 M a pH 8,2. La mezcla con el suelo, determina que los cationes presentes sean intercambiados por el Na Cuando el suelo está empapado con la solución, los cationes intercambiables son sustituidos por el ión sodio. El exceso de acetato de sodio se remueve con una solución al 95% de etanol. Finalmente, los iones Na^+ adsorbido en los sitios son desplazados por agregado de una solución de $Mg(NO_3)_2$ a pH 8,2 y el sodio determinado por fotometría de llama.

La CEC de los ácidos húmicos se halla entre 5 a 9 $mol.kg^{-1}$ que es consistente con las funciones fenólicas y ácida presente en estas sustancias.

El estudio de la adsorción de iones y la capacidad de intercambio se puede encarar empleando isotermas de adsorción, cuyo tratamiento se desarrollará en el Capítulo 6.

5.5.5 pH

Los valores de pH de las soluciones de suelo tienen un impacto significativo en la mayoría de los procesos químicos, fisicoquímicos y biológicos.

Los suelos pueden dividirse en función del grado de acidez. Un esquema cualitativo se presenta en la Tabla 5.9, donde se indican cuales son los niveles de basicidad, acidez o neutralidad tienen distintos tipos de suelo.

Tabla 5.9: Valores de pH en función del nivel de acidez/basicidad del suelo
(Fuente: *United States Department of Agriculture,* Soil Survey Manual - Capítulo III)

Extremadamente ácido	3.5 – 4.4
Muy fuertemente ácido	4.5 – 5.0
Fuertemente ácido	5.1 – 5.5
Moderadamente ácido	5.6 – 6.0
Ligeramente ácido	6.1 – 6.5
Neutro	6.6 – 7.3
Ligeramente alcalino	7.4 – 7.8
Moderadamente alcalino	7.9 – 8.4
Fuertemente alcalino	8.5 – 9.0

En la Fig. 5.10 se muestra la distribución de la acidez de suelos en distintas regiones del planeta.

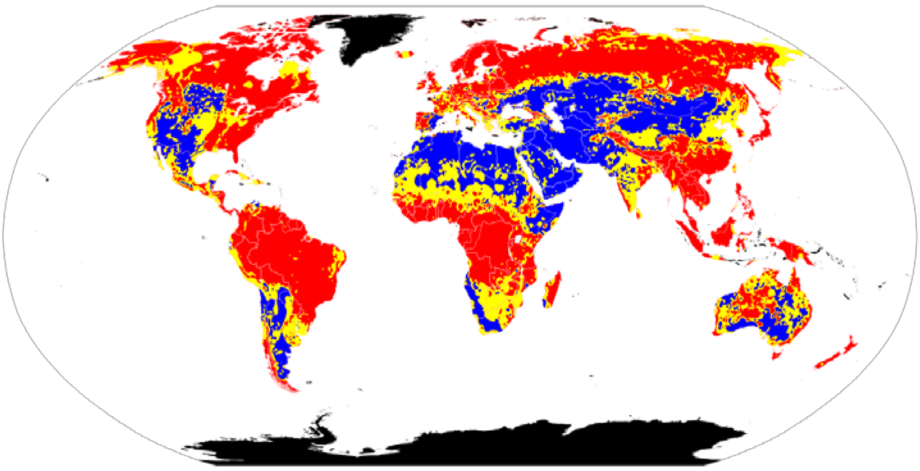


Fig. 5.10: Los colores tienen los significados siguientes: Rojo, identifica a las regiones con suelos alcalinos. Amarillo, muestra los suelos neutros. Azul, señala a las regiones con suelos básicos. Negro, no evaluado. (Fuente: https://es.wikipedia.org/wiki/PH_del_suelo)

Los iones Ca^{2+}, Mg^{2+} y K^{+} no se encuentran en cantidades suficientes en suelos de carácter ácido. Los iones Al(III), Fe(III) y Mn(II) se hallan presentes en altas concentraciones (tóxicas para la biota) en suelos fuertemente ácidos a causa del incremento de la solubilidad de estas especies. En suelos alcalinos, como los observados en regiones áridas o semiáridas, las especies Al(III), Fe(III) y Mn(II), forman hidróxidos poco solubles. En esta situación se encuentran también Cu(II) y Zn(II), que no están disponibles o se encuentran en muy bajas cantidades para el crecimiento de las plantas. A pH mucho mayores que 8,5 los fosfatos precipitan como $Ca_3(PO_4)_2$ (s) con escasa biodisponibilidad. Ejemplos de estas reacciones son las siguientes

$$3\ Ca^{2+} + 2\ PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\,(s)$$

$$3\ CaCO_3 + 2\ PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\,(s) + 3\ CO_2(g)$$

Estas reacciones son de mucho interés en la química y bioquímica del fosfato, así como su biodisponibilidad.

El origen de la acidez o basicidad de los suelos está asociada a la producción de ácidos inorgánicos y orgánicos que son resultado de la descomposición de la materia orgánica. La respiración de las plantas produce CO_2 que al disolverse en agua produce ácido carbónico. El intercambio catiónico puede sustituir bases por protones ya presentes en el suelo. Los H^+, por adsorción, pueden estar en los suelos o en la solución como protones libres o asociados a partículas coloidales. La fracción de H+ adsorbidos por complejos en arcillas son intercambiables, y están en equilibrio con la fracción de H^+ en la solución.

En este aspecto, el ión Al^{3+}, adsorbido sobre la superficie negativa de las arcillas puede ser intercambiado por otros iones metálicos y por H^+ según este proceso global: $Arcilla - Al^{3+} + M^+ \leftrightarrow arcilla - M_3 + Al^{3+}$.

Los H^+ penetran las capas octaédricas de las arcillas, reemplazando a los iones Al^{3+}. Este ión, una vez liberado de la red, se hidrata inmediatamente para formar el hexaacuo complejo correspondiente. El ión trivalente *hexaacuo Aluminio (III)* se hidroliza según el siguiente esquema de reacción generando protones, indicándose las constantes de equilibrio correspondientes a 25 °C,

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+ \qquad K_{a1} = 10^{-5}$$

$$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = 10^{-5,1}$$

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Al(H_2O)_3(OH)_3] + H_2O^+ \qquad K_{a3} = 10^{-6,7}$$

La reacción global es $Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al(HO)_3 + 3H^+$, sugiriendo fuertemente el papel del ion Al^{3+} a la acidez de los suelos. La constante de equilibrio de esta reacción global de hidrólisis permite establecer una relación sencilla entre el pH y la concentración de Al^{3+} $K_h = \frac{a_{H^+}^3}{a_{Al^3}}$. La actividad del agua se toma con su valor en el estado estándar (a=1) Reordenando esta ecuación y tomando el logaritmo decimal se obtiene

$$3\log a_{H^+} = \log K_h + \log a_{Al^{3+}}$$

Recordando la definición de pH=-log a_{H+}, se obtiene

$$pH = -\frac{1}{3}\log K_h - \frac{1}{3}\log a_{Al^{3+}}$$

Esta ecuación permite estimar el pH de suelos a partir de los valores de actividad del Al^{3+}. La especie $Al(H_2O)_3(OH)_3$ es mejor representada como $Al(OH)_3$.

Trabajando con el valor de K_{a1}, se debe cumplir $K_{a1} = \frac{a_{H^+} a_{AlOH^{2+}}}{a_{Al^3}}$, con $Al(OH)^{2+}$ simbolizando al complejo $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$. Luego $pK_{a1} - pH = \log a_{Al^{3+}} - \log a_{AlHO^{2+}}$.

Si la a_{H+} < K_{a1}, la especie dominante es $\left[Al(H_2O)_5(OH)\right]^{2+}$, situación que implica un pH>pK_{a1}. Si el pH < pKa1, la especie dominante es el $\left[Al(H_2O)_6\right]^{3+}$. Cuando el pH = pK_{a1}, entonces la actividad de las especies de aluminio (III) mencionadas deben ser iguales, situación que se observa a pH=5. Esta situación se observa en un intervalo de pH comprendido aproximadamente entre 4,5 y 5,5. A partir de la especie $Al(OH)_3$ se forma el anión $Al(HO)_4^-$ a pH mayores que 6,0, que se vuelve significativa en soluciones neutras y básicas. La concentración del anión $Al(HO)_4^-$ enmascara a la del $Al(HO)_3$ que coexiste en la misma región de pH (5,5-8,0).

Las especies polipróticas son capaces de proveer más de un protón a la solución. Ejemplos de estas son el H_2SO_4 que aporta las especies HSO_4^- y SO_4^{2-}. El anión sulfato es predominante a pH>6,5. El ácido fosfórico, que genera los ácidos ortofosfóricos $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} que son las especies predominantes en las regiones de pH comunes en los suelos. De manera similar, los ácidos derivados del H_3PO_4, a saber $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ son predominantes en las mismas regiones de pH que los ácidos ortofosfóricos.

El pH de suelos es el resultado de actividades combinadas de los procesos químicos como los ya descriptos y los de naturaleza bioquímica, donde juega un papel importante la presencia de los organismos presentes en el suelo.

Un papel importante lo cumple el CO_2 presente en el aire del suelo. Como se dijo anteriormente, este gas se disuelve en la solución del suelo para dar ácido carbónico (H_2CO_3). Su concentración puede estimarse sobre la base de la ley de Henry, la cual se aplica a sustancias que poseen la misma estructura en las dos fases. Por este motivo puede proponerse un intermediario que podría identificarse como $CO_2{\cdot}H_2O$ en equilibrio con el ácido carbónico. La constante de Henry k_H global debe expresarse en términos de las actividades de las especies. La misma contiene como información la constante de equilibrio entre el CO_2 hidratado y el ácido carbónico en la solución. Si a_{H2CO3} simboliza la actividad de la especie en la solución (asociada a la concentración analítica del compuesto) y p_{CO2}/p^{Θ} la correspondiente a la del CO^2 en la fase gaseosa, deberá verificarse

$$k_H = \frac{a_{CO_2}}{a_{H_2CO_3}} = \frac{p_{CO_2}/p^{\Theta}}{a_{H_2CO_3}} \quad \Rightarrow \quad \frac{p_{CO_2}}{p^{\Theta}} = k_H \cdot a_{H_2CO_3} \quad con\ k_H = 10^{-1,47}$$

De manera equivalente, $a_{H_2CO_3} = \dfrac{p_{CO_2}}{p^{\Theta} \cdot k_H} = \dfrac{H \cdot p_{CO_2}}{p^{\Theta}} \quad con\ H = \dfrac{1}{k_H} = 10^{-1,47} = 0,0339$

El ácido carbónico se disocia en dos etapas en HCO_3^- y CO_3^2 generando protones en cada una de ellas.

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad K_1 = a_{HCO_3^-} \cdot a_{H^+} / a_{H_2CO_3} = 10^{-6,4}$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad K_2 = a_{CO_3^{2-}} \cdot a_{H^+} / a_{HCO_3^-} = 10^{-10,3}$$

La actividad de protones para el proceso global se obtiene reemplazando la actividad del ácido carbónico a partir de K_1 y K_2.

$$K_1 = a_{HCO_3^-} \cdot a_{H^+} \big/ a_{H_2CO_3} = 10^{-6,4} = 3{,}98 \times 10^{-7}$$

$$K_2 = a_{CO_3^{2-}} \cdot a_{H^+} \big/ a_{HCO_3^-} = 10^{-10,3} = 5{,}01 \times 10^{-11}$$

En una solución acuosa diluida, el factor de actividad de cada k-ésima especie puede tomare como $\gamma_k \approx 1$ y las actividades pueden aproximarse a las concentraciones analíticas, por ejemplo, $a_{H+} \approx [H+]$ y el pH $\cong$ -log[H$^+$].

$$a_{H_2CO_3} = \frac{p_{CO_2}}{p^{\Theta} \cdot k_H} = \frac{H \cdot p_{CO_2}}{p^{\Theta}} \; con \; H = \frac{1}{k_H} = 10^{1,47}$$

El balance de carga (suponiendo que no hay otras fuentes o sumideros de protones), cumple con la expresión $\left[H^+\right] = \left[HCO_3^-\right] + 2\left[CO_3^{2-}\right]$. Se desprecia la concentración de HO^- que puede provenir de la autoprotólisis del agua. Si se despejan las concentraciones de bicarbonato y de carbonato en términos de la presión parcial del CO_2,

$$a_{HCO_3^-} = \frac{K_1 \cdot H \cdot p_{CO_2}}{a_{H^+}} \quad y \quad a_{CO_3^{2-}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot H \cdot p_{CO_2}}{a_{H^+}^2}$$

donde se ha dejado de lado la presión del estado estándar para simplificar las ecuaciones. Luego

$$[H^+] = \frac{K_1 \cdot H \cdot p_{CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot H \cdot p_{CO_2}}{[H^+]^2}$$

Si la concentración de protones es mayor que K_2, esta ecuación toma la siguiente forma simplificada $[H^+]^2 \approx K_1 \cdot H \cdot p_{CO_2}$.

El pH de agua en equilibrio con CO_2 (p_{CO2}=3x10^{-4} atm) está cercano a 5,7.

$$[H^+]^2 \approx 3{,}98 \times 10^{-7} \cdot 3{,}39 \times 10^{-2} \cdot 3 \times 10^{-4} = 4{,}05 \times 10^{-12} \quad \Rightarrow \quad pH = 5{,}69$$

En suelos, la presión parcial de CO_2 puede oscilar entre 0,01 a 0,1 atm, siendo el valor de la presión más alta en áreas de cultivo, donde hay presentes raíces de vegetales. Con estos valores, debería esperarse, que en caso de que el CO_2 controle el pH del suelo, que este oscile entre 4,93 y 4,43 para las presiones parciales de 0,01 y 0,1 atm respectivamente.

El carbonato de calcio ($CaCO_3$) juega un papel importante en la regulación del pH de suelos alcalinos y de las aguas en suelos, donde el sistema H_2CO_3+$Ca(HCO)^+$ tiene capacidad buffer o reguladora del pH de los suelos.

En los suelos alcalinos se pueden detectar cationes, particularmente Ca^{2+}. En presencia de este ión, las soluciones absorben CO_2 formando $CaCO_3$ bajo la forma de calcita, variedad cristalina que está presente en este tipo suelos. La influencia de la calcita puede ser analizado de la siguiente manera.

$$CaCO_3(s) + 2H^+(aq) \leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(L) \quad \Rightarrow \quad K_{ps} = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot p_{CO_2}}{a_{H^+}^2}$$

Esta reacción tiene asociada una constante de equilibrio heterogénea K_{ps}. El pH de una solución constituida por el sistema Ca^{2+}-CO_2 y H_2O puede ser evaluada sin inconvenientes en solución en equilibrio con calcita y CO_2. En soluciones se ha propuesto la formación de pares iónicos entre el ión Ca^{2+} y el anión bicarbonato, $CaHCO_3^+$,

$$Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(L) \leftrightarrow CaHCO_3(s) + H^+(aq) \quad \Rightarrow \quad K_{IP} = \frac{a_{CaHCO_3^+} \cdot a_{H^+}}{a_{Ca^{2+}} \cdot p_{CO_2}}$$

donde K_{IP} es la constante de formación del par iónico. Introduciendo la a_{Ca2+} en KIP, se obtiene, $a_{CaHCO_3^+} = K_{IP} \cdot K_{sp} \cdot a_{H^+}$.

El balance de carga, introduciendo la concentración de aniones HO^- proveniente de la autoprotólisis del agua, debe cumplir con

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HO^-] - 2[Ca^{2+}] - [CaHCO_3^+].$$

Reemplazando por las expresiones halladas previamente para las distintas especies, con $K_w = 1\times10^{-14}$, y aproximando las actividades a las concentraciones de las distintas especies, se obtiene

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \frac{1{,}528\times10^{-8} \cdot p_{CO_2}}{[H^+]} + \frac{2\times7{,}161\times10^{-19}}{[H^+]^2} - \frac{2\times1{,}82\times10^{-10} \cdot [H^+]^2}{p_{CO_2}} - 1{,}096\times10^{3} \cdot [H^+]$$

De esta expresión, se puede calcular la concentración de protones y el pH aproximado del suelo. Así, para una presión parcial de CO_2 de 3×10^{-4} atm, se calcula un pH=8,30. Este pH disminuye con el aumento de la presión parcial de CO_2, y para valores del orden de 0,1 atm en suelos se calcula un pH ≈ 6,6. Por este motivo, si bien la presencia de calcita apoya la idea de una solución de suelo de naturaleza alcalina, el aumento de la presión parcial de CO_2 puede conducir a soluciones de carácter ácida.

5.5.6 Potencial redox

La comprensión de las distintas reacciones químicas que tienen lugar en los suelos es muy importante para conocer el destino y comportamiento de las distintas especies presentes en la matriz sólida. Estas especies pueden experimentar distintos procesos de óxido-reducción (redox en general). La presencia de especies como Fe(II), Fe(III), Mn(II), Mn(VI), sulfuros, sulfatos, oxígeno, óxidos, derivados del carbono, etc., constituyen desde distintos puntos de vista pares redox capaces de intercambiar electrones, reduciendo u oxidando otras especies.

El potencial de óxido-reducción (E_H) es una medida de la actividad redox de la solución de los suelos. Este potencial se expresa en mV, pudiendo observarse valores bajos (-200 a 200 mV), propios de las condiciones de reducción, y por sobre 550 mV, que caracteriza a las condiciones de oxidación. Es interesante mencionar que, para las plantas, el valor óptimo se encuentra entre 200 y 700 mV. El pH del medio influye en estos procesos.

El O_2 presente en la fase gaseosa de los suelos/soluciones en suelos, es un aceptor de electrones y a su vez la materia orgánica la que posee mayor capacidad de donor electrones.

La velocidad de adsorción del O_2 en suelos depende de la porosidad de los mismos. Los suelos poco porosos generan condiciones donde esta concentración es nula. Se habla de condiciones anóxicas, por lo tanto, otras especies cumplirán el papel de aceptor de electrones, entre las que se incluyen nitritos, óxido de manganeso, óxidos o hidróxidos de Fe(**III**), iones sulfatos, CO_2, etc., formándose iones Mn^{2+}, Fe^{2+}, H_2S, CH_4, etc. Asimismo, si la concentración de oxígeno es muy baja, efecto que se observa en suelos compactados o inundaciones prolongadas, se ve afectado su suministro a las plantas y microorganismos aeróbicos.

Una reacción típica es la que involucra al ión Fe(**II**) como reductor y al O_2 como oxidante,

$$Fe^{2+}(aq) + \tfrac{1}{4}O_2 + H^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + \tfrac{1}{2}H_2O(L)$$

Cuando este tipo de reacciones tiene lugar, la acidez del suelo disminuye por el consumo de protones y en consecuencia el pH aumenta.

Las reacciones redox ocurren también en ausencia de O_2, pero van asociado con una disminución del pH del suelo. Un ejemplo representativo es la oxidación del FeS_2(s), donde el azufre se encuentra bajo la forma de S_2^{2-}, generando sulfato, iones ferrosos y protones. La reacción global es la siguiente,

$$FeS_2(s) + 14Fe^{3+} + 8H_2O(L) \rightarrow 15Fe^{2+}(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) + 16H^+(aq)$$

Un criterio que se suele emplear en los suelos es la "actividad de los electrones" (pe). La idea se sustenta en la abundancia de electrones en los suelos que se expresan en término del potencial de electrodo E. Consideremos el proceso entre dos especies, una oxidada Ox y otra reducida (R)

$$mOx + nH^+(aq) + e^- \rightarrow pR + qH_2O(L)$$

La constante de equilibrio para este proceso es $K = \dfrac{a_R^p R \times a_{H_2O}^q}{a_{Ox}^m \times a_{H^+}^n \times a_{e^-}}$, donde el factor a_{e-} se refiere a la actividad de los electrones. Esta actividad, de manera similar que la actividad de protones (pH), se expresa en forma logarítmica como pE=-log a_{e-} y como tal, barre varios órdenes de magnitud.

El intervalo de valores de pE con significancia ambiental está determinado por la estabilidad del agua. Para valores de pE muy positivos, el O_2 es estable respecto del agua, y para valores muy negativos, el suelo está enriquecido en electrones, por la que el H_2 es estable respecto del agua.

Es posible establecer una región de estabilidad del agua en términos del pH y de pE, para conocer del estado redox de los suelos. El límite superior de esta región está dado por la descomposición del agua para dar oxígeno, mientras que el límite inferior está controlado por la disociación de H_2O(L) formando iones H^+, el cual puede reducirse para producir H_2(g).

La oxidación del agua se describe por la reacción

$$\tfrac{1}{2}H_2O(L) \rightarrow \tfrac{1}{4}O_2(g) + H^+(aq) + e^- .$$

El valor del potencial norma de reducción E$^{\varnothing}$=1,230 V. La K de equilibrio de este proceso se expresa como $\log K = \frac{1}{4}\log p_{O_2(g)} - pH - pE$. Para la reacción de oxidación se debe esperar que ΔG$^{\varnothing}$=-FE$^{\varnothing}$=-1,19×10^5 J.mol^{-1}. La constante de equilibrio de la reacción de oxidación se calcular sobre la base de la relación 1,19×10^4 J.mol^{-1}=-RT×2,303.logK, de donde se obtiene que logK=-20,86. De esta manera $pE = 20{,}86 + \frac{1}{4}\log p_{O_2(g)} - pH$. Si la presión parcial de O2 es la atmosférica, 0,21 atm, entonces $pE = 20{,}69 - pH$.

La descomposición de agua para dar O_2 o de H_2 para dar agua dependen del pH. El agua permanecerá estable cuando la suma pE+pH < 20,86.

Si la presión de O_2 es una atmósfera, $pE = 20{,}86 - pH$.

Es posible reescribir estas expresiones en términos de los potenciales de electrodo en lugar del término pE recordando que . $E/V = -0{,}059\,pE$. Así $E/V = 1{,}230 - 0{,}059\,pH$. El factor 0,059 V surge de convertir el logaritmo natural en logaritmo decimal en la expresión general $E/V = E^{\Theta} - \frac{RT}{nF}\ln a = E^{\Theta} - \frac{RT}{nF}2{,}303\times\log a$. A 25°C, $E/V = E^{\Theta} - \frac{0{,}059}{n}\times\log a$. En esta ecuación n es el número de electrones intercambiados en la reacción redox en cuestión y a es la actividad de la especie iónica.

La reducción del agua tiene lugar a través del proceso $H^+(aq)+e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$. El potencial normal asociada a esta reacción E$^{\varnothing}$=0 V y la constante de equilibrio asociada toma el valor K=1. Por lo tanto, de manera similar al caso de la oxidación del agua, se obtiene $pE = -\frac{1}{2}\log p_{H_2} - pH$. Si se toma la presión del H_2(g) igual a 1 atm, entonces $pE = -pH$.

En términos de los potenciales normales de electrodo, $E/V = -0{,}059\,pH$

Altos valores de pE favorecen la existencia de especies oxidantes, esto es, sustancias aceptoras de electrones. Por el otro lado, valores bajos de pE están asociados a la presencia de sustancias reductoras, es decir, especies donoras de electrones.

Las relaciones entre pE y pH permite construir un diagrama para indicar las regiones donde el agua es estable frente al oxigeno y donde frente al hidrógeno (Diagrama de Pourbaix, Fig.5.11).

En general, es importante conocer que par redox es termodinámicamente estable bajo distintas condiciones de un suelo, el cual debería estar equilibrado respecto de pE. Es importante mencionar, que un suelo bien equilibrado resiste cambios en pE.

En suelos, los valores de pE están, en promedio, comprendidos entre 13 y -7. En condiciones de pH cercanas a la neutralidad, se habla de medios óxicos cuando pE > 12 (E/mV > 708), subóxicos para +12< pE <2 (708< E/mV< 110 y anóxicos cuando pE < 2 (E/mV< 110). Los medio óxicos corresponden a aquellos suelos donde la presencia de O_2 es abundante,

mientras que los anóxicos se observarán en regiones desprovistas de este gas. En la Fig. 5.11 se indican las regiones correspondientes a las tres categorías.

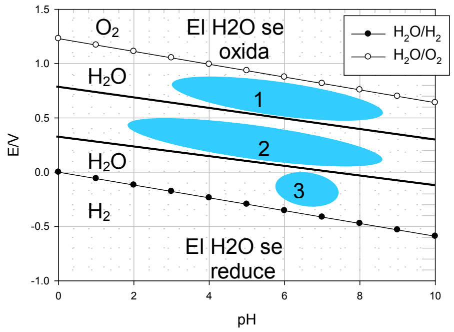


Fig. 5.11: Digrama esquemático de las regiones de potencial de electrodo (E) y pH relacionados con los límites naturales en suelo y agua de suelos. Los límites superior e inferior de las regiones redox de suelos fueron calculados con las ecuaciones indicadas en el texto. Las regiones 1, 2 y 3 corresponden a la óxica, subóxica y anóxica respectivamente. Los límites de pH para estas regiones se indican cualitativamente (Fuente: L.G.M. Baas Becking, L.R. Kaplan, and D. Moore. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. J. Geology 68 (1960) 224–284). Si hay agua presente por encima de la línea superior, esta se descompondrá formando O_2. Lo opuesto ocurre con el agua que se halle por debajo de la línea inferior, donde el H_2O se descompone formando H_2.

En un ambiente acuático anóxico, la contaminación con sustancias orgánicas favorece el crecimiento bacteriano que consumen el oxígeno disuelto en ese medio. Estos procesos favorecen la eutrofización de las aguas.

El valor de pE o el de E pueden servir para caracterizar el nivel de aireación de los suelos. Para suelos bien aireados, los valores de E varían entre 400-700 mV, pudiendo ser mayores. Cuando el suelo está saturado con agua, el valor de E es menor a -400 mV. Una situación intermedia se corresponde con suelos con niveles de aireación bajos, en cuyo caso se E se halla entre 300 y 350 mV, aunque puede ser también menor.

En suelos escasamente aireados, pobres en O_2, predominan los procesos de reducción. En estas condiciones es posible hallar las especies iónicas Fe^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+, SO_3^{2-}, así como organismos anaeróbicos entre los que se incluye el *Actinomyces* sp, mientras que en suelos bien drenados estas especies iónicas se pueden hallar en sus estados oxidados, como Fe^{3+}, Mn(IV), NO_3^-, SO_4^{2-},

5.6. Contaminación de suelos y aguas subterráneas

Los distintos aspectos relacionados con la actividad humana tienen un impacto significativo en la disminución de la calidad de las aguas subterráneas. Estas actividades no implican solamente la incorporación de sustancias contaminantes sino también hay que considerar el bombeo de las aguas subterráneas, lo que altera el equilibrio natural de las mismas.

Las aguas pueden penetrar hasta la capa freática si la infiltración es mayor que la evaporación o la transpiración. Este proceso de infiltración contribuye a la recarga de las aguas subterráneas. Cuando el agua que se infiltra contiene sustancias que no son asimiladas o procesadas por las plantas, volatilizadas hacia la atmósfera, o bien reaccionan o no son retenidas en el suelo, estamos en presencia de una potencial contaminación de las aguas subterráneas.

Las fuentes de contaminación de aguas subterráneas reconocen distintos orígenes: lixiviados de vertederos, efluentes de fosas sépticas, uso de y plaguicidas, fertilizantes, *feedlots*, etc. Las vías a través de la cuales las distintas sustancias alcanzan los acuíferos son variadas, entre los que se pueden mencionar la infiltración de sustancias depositadas sobre una superficie, la filtración de sustancias almacenadas bajo tierra, disolución por acción del agua subterránea, o desde aguas de ríos influentes o infiltrante, derrames, etc. Un río influente, típico de regiones áridas, no recibe escorrentías subterráneas, sino que parte de su caudal se pierde por infiltración, como es el caso del Río Nilo.

Para estas vías, los contaminantes, así como otras sustancias naturales, pueden alcanzar la superficie freática y de allí difundir al acuífero. Distintos ejemplos de descarga se muestran en las Fig. 5.12 y 5.13.



Fig. 5.12: Distintos tipos de descarga que afectan el suelo y la calidad de las aguas.

Si se produce una contaminación de aguas subterráneas, entre la situación inicial y la detección puede transcurrir mucho tiempo. En los acuíferos, el proceso se ve agravado por el flujo lento y por los volúmenes de agua involucrados, requiriéndose un tiempo prolongado para que se renueve el agua que ha sido contaminada.

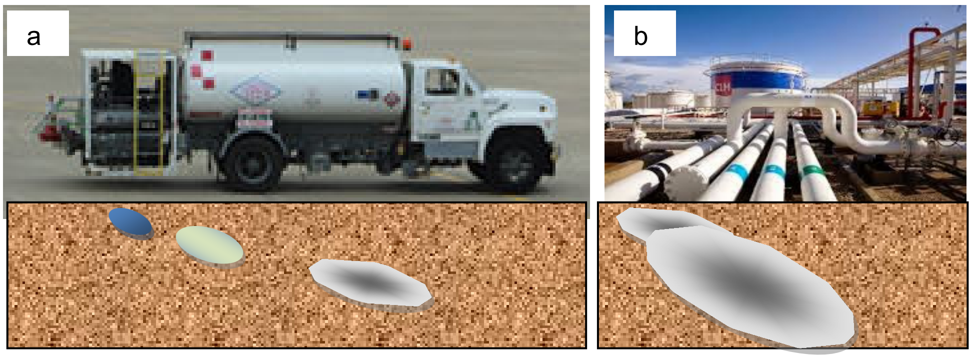


Fig. 5.13: Descargas que afectan el suelo y la calidad de las aguas, (a) discreta (b) continua.

El proceso de lixiviación tiene lugar cuando el agua de lluvia que al percolar disuelve los componentes presentes en los residuos sólidos y se filtra por la parte inferior o lateral de los vertederos.

Entre los distintos tipos de sustancias inorgánicas y orgánicas que contribuyen a la contaminación de las aguas subterráneas figura se deben incluir los nitratos de distinto origen, plaguicidas, cuyo uso se intensificó en los últimos 50 años, derivados del petróleo, así como otros compuestos químicos sintetizados por el hombre.

5.6.1 Nitratos

Los nitratos son constituyentes muy solubles que al estar presentes en aguas subterráneas constituyen contaminantes relevantes pudiendo ser su origen el resultado de la descomposición de materia orgánica en suelos aireados o por los fertilizantes. La materia orgánica nitrogenada puede provenir de las heces de animales, de residuos domésticos en contacto con los suelos, de plantas industriales, residuos sanitarios, etc. La oxidación conduce a la formación de nitratos. Fuentes adicionales de nitratos se origina en el uso descontrolado de fertilizantes nitrogenados, de asentamientos del tipo "*feedlot*", que al estar ubicadas en las áreas urbanas, afectan la calidad del agua.

La presencia de altas concentraciones de nitratos en aguas subterráneas la vuelve inconveniente para el consumo humano, y en particular tiene un impacto negativo sobre la salud humana. Consumir agua con altos niveles de nitratos, puede generar la enfermedad conocida como “síndrome del bebe azul”, caracterizada por la generación de metahemoglobina.

Sin embargo, el tiempo requerido para que el nitrato alcance la napa freática suele ser de varios años, pero por su estabilidad química y solubilidad, terminará contaminando esas aguas.

La desnitrificación es el proceso biológico por el cual el nitrato se reduce N_2(g) por acción la microbiológica. También, al ser un nutriente esencial, el nitrato se remueve de los suelos por acción de las plantas. Cuando los compuestos ricos en nitrógeno migran hacia las aguas superficiales, pueden favorecer la proliferación de algas y una disminución de oxígeno disponibles a la biota. Este fenómeno es conocido como eutrofización (Fig. 5.14).



Fig. 5.14: Eutrofización de un curso de agua

5.6.2 Derivados del petróleo

Estas sustancias tienen un extenso uso en distintos aspectos de la actividad humana, siendo empleados como combustibles, lubricantes, generación de electricidad o para la producción de nuevos materiales sintéticos. Los suelos pueden ser contaminados por una amplia gama de estas sustancias, las cuales pueden migrar a través del mismo y contaminar las aguas subterráneas. El derrame de combustibles almacenados en tanques subterráneos incorpora al subsuelo componentes orgánicos volátiles no polares, como nafta y fuel oil, que

son inmiscibles en agua. El mecanismo de interacción entre el agua, suelo y derivados del petróleo no es sencillo, por lo que no se profundizará en este punto.

5.6.3 Plaguicidas

Una familia de contaminantes de gran relevancia actual son los plaguicidas. El uso excesivo de estos, pone en serio riesgo al recurso ***suelo***, disminuyendo su capacidad para actuar como ***reactor natural*** en la que tienen lugar procesos biológicos, químicos y físicoquímicos muy variados.

La aplicación de los plaguicidas deja residuos que pueden presentar una amplio intervalo de movilidades en el ambiente. El plaguicida alcanza en un alto porcentaje el suelo, donde la presencia de distintos tipos de sustancias inorgánicas, orgánicas y microbiológicas interactuan, degradan y/o transforman el biocida y sus aditivos. El suelo y sus constituyentes juegan un papel relevante para regular el comportamiento, dispersión, contaminación adicional en el ambiente e impacto sobre los seres vivos.

Los plaguicidas se pueden convertir en una importante fuente de contaminación con efectos sobre la salud. Estos pueden experimentar una serie de procesos físicos y químicos que contribuyen a su dispersión, tales como:

- ✓ la vaporización, proceso que permite que estos compuestos sean incorporados en la atmósfera y arrastrados por el viento a otras regiones diferentes de aquellas donde fue aplicado,
- ✓ experimentar reacciones de oxidación y fotólisis por acción de la luz,
- ✓ alcanzar las aguas superficiales a través de escorrentía superficial, alterando su calidad para su uso,
- ✓ experimentar transporte vertical, en los cuales la extensión de la solubilidad de aguas del suelo, fenómenos de adsorción/desorción sobre las partículas del suelo, y en consecuencia ser arrastrado a los acuíferos por procesos de lixiviación.

Cuanto más soluble es este tipo de compuestos mayor puede resultar su efecto al alcanzar las aguas subterráneas, factor que está normalmente ayudado por su alta persistencia en el ambiente.

Propiedades características químicas y fisicoquímicas de los plaguicidas

La contaminación de aguas subterráneas por plaguicidas es bastante frecuente en áreas destinadas a la agricultura y en zonas urbanas.

La constitución química permite clasificar a los plaguicidas según sean derivados de constituyentes naturales o que sean sintetizados (xenobióticos). Entre estos se incluyen los compuestos arsenicales, carbamatos, tiocarbamatos, triazinas, derivados de la cumarina, de la urea, dinitrocompuestos, organometálicos, organofosforados, piretroides, etc. Existen una serie de propiedades que deben considerarse para los plaguicidas, como para otros compuestos orgánicos que poseen un significativo potencial contaminante

✓ **Solubilidad**

La solubilidad en agua constituye un parámetro que juega un papel importante para la dispersión del plaguicida por lixiviación o escurrimiento.

✓ **Coeficiente de partición n-octanol/agua (K_{ow})**

Otro parámetro a considerar es la afinidad por la materia orgánica, en particular las lipídicas por estar presentes en las membranas de los organismos vivos, para caracterizar el potencial toxicológico de los plaguicidas sobre la biota. El coeficiente de partición 1-octanol/agua (K_{ow}) es el parámetro que se emplea para medir la lipofilicidad de un compuesto determinado para adsorberse en suelos, sedimentos, tejidos grasos, etc. Si bien otros compuestos orgánicos podrían ser considerados, la información existente en el sistema n-octanol-agua es suficientemente amplia y confiable para este tipo de estudios.

El agregado de un compuesto no iónico al sistema n-octanol-agua conduce a una distribución de la sustancia entre las dos fases líquidas. A la relación de concentraciones en equilibrio de la especie en cada fase se denomina coeficiente de partición n-octanol-agua (o simplemente octanol-agua, K_{ow}). Si el compuesto en cuestión es relativamente insoluble en agua, el valor de Kow es independiente de la concentración de equilibrio en cada fase, condición que se cumple en un amplio intervalo de concentraciones. Cuando esto se cumple, un diagrama de la concentración de equilibrio del compuesto en n-octanol vs agua es lineal y K_{ow} es constante.

Tanto la solubilidad en agua como el coeficiente de partición K_{ow} son dos propiedades que se emplean para caracterizar el carácter hidrofóbico-hidrofílico de un compuesto orgánico. La solubilidad mide directamente el carácter hidrofílico de la sustancia mientras que K_{ow} da una idea del carácter hidrofóbico del mismo. La medida de Kow se realiza determinando como se reparte un compuesto entre una fase orgánica de baja solubilidad en agua y por lo tanto hidrofílica y el agua como fase hidrofílica. Se emplea n-octanol como fase hidrofóbica. El coeficiente de reparto se calcula determinado la concentración del compuesto orgánico en n-octano ($c_{n\text{-octanol}}$) y su concentración en agua (c_{aq}).

$$K_{ow} = \frac{c_{n-octanol}}{c_{aq}}$$

Cuanto mayor sea K_{ow}, mayor será el carácter hidrofóbico del compuesto. En general, a mayor K_{ow} de un compuesto orgánico, menor será su solubilidad.

En la literatura se han buscado correlaciones entre K_{ow} y la solubilidad de plaguicidas (en general, para cualquier sustancia orgánica polar o no polar). No existe una única relación publicada entre estas propiedades. Una de ellas, sobre la base de 181 determinaciones entre Kow y la solubilidad en agua de plaguicidas orgánicos polares, (M. E. Essington, *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach,* Taylor & Francis e-Library, 2005) muestra que

$$\log K_{ow} = 0{,}196 - 0{,}723(\pm 0{,}042) \times \log S \quad con\; r^2 = 0{,}618$$

En general, las distintas correlaciones toman la forma $\log K_{ow} = a - b \times \log S$, con a y b coeficientes positivos, indicando la relación inversa entre estas variables.

- **Volatilidad y presión de vapor**

La presión de vapor de una sustancia pura es una medida de su tendencia a pasar a la fase gaseosa, en este caso, a la atmósfera. La dispersión dependerá del coeficiente de difusión de la sustancia en aire y/o de la presencia de vientos que favorecen este proceso.

Se entiende comúnmente como volatilización a la tendencia de una sustancia a pasar a la fase gaseosa, y la misma se describe a través de la ley de Henry, y se cuantifica a través de la constante de Henry H o K_H. Como ya se indicara previamente, la ley puede expresarse, como $p = K_H \cdot x = K_H^* \cdot c$ o $c = H \cdot p$, razón por la cual es necesario tener presente las unidades de estos parámetros, esto es, K_H tiene unidades de presión, K_H* unidades de presión por unidad de concentración y H de presión por unidad de concentración. La concentración se puede expresar en unidades de molaridad (mol.L^{-1}) o mol.m^{-3}.

En la literatura existe bastante información sobre valores de estos parámetros para distintos tipos de compuestos de impacto ambiental y de plaguicidas en particular.

Algunas referencias que pueden consultarse son (1) L. R. Suntio, W. Y. Shiu, D. Mackay, J. N. Seiber, D. Glotfelty, *Critical Review of Henry's Law Constants for Pesticides*, en George W. Ware (Ed) Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volumen 103 (1988), pp 1-59, (2) Rolf Sander, Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html, Version 3 (April 8, 1999). Los siguientes sitios poseen información adicional sobre los valores de constantes de Henry: (3) *The NIST Chemistry WebBook at http://webbook.nist. gov/chemistry*.
-The Pesticide Properties Database (PPD) (4) http://www. ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=14199.

- **Persistencia**

Un plaguicida es persistente en el ambiente, cuando sus propiedades físicas y químicas se mantienen como tales después de ser aplicado. La concentración del plaguicida disminuye a medida que el tiempo transcurre, pues la sustancia puede experimentar procesos de fotodegración, hidrólisis, reacciones redox, degradación microbiana, etc. La persistencia se cuantifica determinando el tiempo requerido para que su concentración después de su aplicación se reduzca a la mitad de la concentración inicial. Este tiempo, llamado tiempo de vida media, depende de muchos factores por lo que no está asociado a una cinética química estándar.

- **Adsorción**

Este proceso es muy importante para la interacción de la materia orgánica con las partículas del suelo. Cuánto menor es la adsorción en suelos de un plaguicida por ejemplo, mayor es la posibilidad de favorecer la dispersión del contaminante por lixiviación.

- **Equilibrio ácido-base**

La disociación parcial de un compuesto orgánico está relacionada con el pH del suelo. El nivel de protonación, cuando ocurre, es mayor cuando el pH y el pK_a de la sustancia son similares y mayor será su capacidad de adsorción en el suelo.

Las propiedades físicas y químicas de los suelos, el momento de la aplicación del plaguicida y la cantidad que realmente se deposita en el sector donde se esparce la sustancia, son los factores que afectan la lixiviación de los biocidas en dichos suelos. Si bien los xenobióticos se

sintetizan de manera tal que el tiempo medio de permanencia en el ambiente sea baja, es necesario conocer las características y permeabilidad de los suelos. La movilidad de los plaguicidas se verá afectada también los sitios de sorción para que la actividad bacteriana sea eficiente.

Los fenómenos de transferencia en suelos ya fueron discutidos previamente, donde se incluyeron el transporte convectivo, la difusión y la dispersión.

El grado de hidrofobicidad y volatilidad de estos compuestos de naturaleza semivolátil puede afectar su capacidad para ser retenido en los suelos, incrementando las chances de ser transportados a los cursos de agua, agua subterránea y aire. Hay casos reportados en la literatura donde algunos tipos de herbicidas, como el hexaclorhexano, se han acumulado en regiones donde nunca fueron empleados.

Como compuestos que no están presentes en los ecosistemas naturales (en este sentido son xenobióticos), suelen ser resistentes o refractarios a los tratamientos de degradación químicos y biológicos, lo que les confiere estabilidad y permanencia en el medio ambiente, favoreciendo su bioconcentración y biomagnificación en la cadena alimentaria entre distintas especies de un mismo ecosistema. Esta cadena se denomina *trófica*. Los plaguicidas pueden ingresar en la cadena de alimentos y producir efectos no deseados en otros organismos para los cuales fueron diseñados. Por otro lado, los biocidas y los productos de degradación pueden contaminar los suelos y las aguas subterráneas, con el riesgo potencial para los seres vivos y, en particular, la salud humana a causa de la potencial capacidad de actuar como tóxicos.

La legislación moderna tiende a establecer pautas para la producción y aplicación de estos plaguicidas. El Convenio de Estocolmo (2001) firmado por más de 180 países es una herramienta para adoptar medidas que permitan eliminar o reducir contaminantes orgánicos persistentes de amplio alcance planetario y capaces de producir daños en el ambiente.

Entre estos compuestos se hallan los plaguicidas, que se clasifican en familias, entre los que se incluyen a los organoclorados, los organofosforados y a los piretroides.

Los organoclorados son básicamente hidrocarburos cíclicos clorados (aromáticos, cicloalcanos, ciclodiénicos y terpénicos). Estos plaguicidas fueron ampliamente usados para el control de insectos, entre los cuales el DDT fue uno de los de mayor uso en distintos campos de la actividad humana. Aspectos históricos sobre los efectos de esta sustancia y de la notable labor llevada adelante por Rachel Carson fueron presentados en la Introducción. En general, esta familia de plaguicidas suele ser poco volátiles, de baja solubilidad en agua, por su carácter liposoluble se acumulan en la materia orgánica de suelos, sedimentos y en tejidos grasos de organismos vivos.

Los plaguicidas organofosforados son ésteres del ácido fosfórico o tiofosfórico, se caracterizan por su baja volatilidad, pueden ser hidrolizados en medio acuoso en medio alcalino y en medio fuertemente ácido. Son relativamente estables en medios neutros, con capacidad para fosforilar distintas enzimas del ciclo metabólico de los organismos, incorporando un grupo fosfato en ellas. En particular se puede mencionar la enzima colinesterasa o más correctamente acetilcolinesterasa, que es esencial para el funcionamiento normal del sistema nervioso de distintos vertebrados, entre los que está incluido el ser humano, e insectos.

Entre los plaguicidas organosforados se pueden mencionar entre otros,

1. Éster de acetil-O,S-dimetilo del ácido tiofosforamidoico o acefato, cuya vida media en el ambiente es de una a dos semanas después de su aplicación y que por su efecto en el sistema nervioso, produce fatiga en los insectos hasta causar su muerte.
2. O, O-dietil O-3,5,6-trichloropyridin-2-il fosforotioato o clorpirifos, que actúa sobre la colinesterasa de los insectos. Es poco soluble en agua. Es tóxico para los anfibios y para peces, además de insectos, como las abejas.
3. 2-[(dimetoxifosforotioil)sulfanil]butanodioato de dietilo o malation. Esta sustancia es liposoluble, se absorbe fácilmente y metabolizan en insectos y vertebrados. Es tóxica para los peces, pues no pueden metabolizarlos y mueren ante un uso excesivo del malation. Por ser degradado fácilmente por la actividad bacteriana en suelos, por fotólisis, y no alcanza a penetrar el suelo hasta las aguas subterráneas.
4. O,O-dimetil O-(4nitrofenil) fosforotioato o metil paration es un plaguicida extremadamente tóxico para los humanos y el ambiente, cuyo uso, en el marco del Convenio de Rotterdam (2004), ha quedado reservado a estudios de investigación, aunque su aplicación había quedado fuera del mercado a partir de 1991.

Los piretroides constituyen los insecticidas de nueva generación. Son derivados de las piretrinas naturales que a su vez son mezclas de compuestos orgánicos presentes en flores de las plantas del género *Chrysantemun* siendo el *Chrysantemun cinerariaefolium* una de las más comunes. En su estructura los piretroides poseen el anillo ciclopropanónico, son poco volátiles, de muy baja solubilidad en agua y alta afinidad por el suelo, aunque no se infiltran fácilmente en las aguas subterráneas. Actúan sobre el sistema nervioso de los insectos donde actúan sobre la bomba de sodio de las neuronas.

Su persistencia en el suelo depende del viento, radiación solar, temperatura y humedad. Su vida media en suelos varía entre 1 a 12 h, en agua oscila entre 1 a 6 meses debido a que experimentan fotólisis y procesos fotosensibilizados, en los que los ácidos fúlvico y húmicos juegan un papel significativo. Son susceptibles a la oxidación por acción de agentes oxidantes en la atmósfera. A temperatura ambiente, se degradan en medio alcalino.

Algunos piretroides de interés son los siguientes

1. Cipermetrina, (*RS*)-α-ciano-3-fenoxibenzil (1*RS*,3*RS*;1*RS*,3*SR*)-3-(2,2diclorovinil)-2,2-metil-ciclopropanecarboxilato. Esta sustancia posee una baja presión de vapor ($1,84\times10^{-12}$ atm) y es poco soluble en agua (0,009 mg.L^{-1} a 20°C), y muy soluble en solventes orgánicos como ciclohexanona, etanol, acetona y cloroformo (> 450 g.L^{-1}). Su temperatura de fusión es de 80°C y se descompone a temperaturas superiores a 220°C. Es estable bajo irradiación de la luz solar, aunque sus soluciones acuosas diluidas experimentan fotólisis a una velocidad razonable. Es resistente al ataque de ácidos, siendo estable a pH 4, aunque se hidroliza en medio alcalino a través de un ataque nucleofílico vía HO^- de manera similar a los ésteres simples. El coeficiente de partición n-octanol/agua asciende a 2×10^6 (log P_{ow}=6,3).

   La cipermetrina es tóxica para peces, aunque es relativamente baja para aves.

2. Permetrina, 3-fenoxibenzil (1*RS*,3*RS*;1*RS*,3*SR*)-3-(2,2-diclorovinil)-2,2dimetilciclopropane-carboxilato. Es un insecticida empleado ampliamente como repelente de insectos. Aplicado a la actividad agrícola presenta algunos inconvenientes por no ser específico. Tiene efectos sobre la vida acuática. Es tóxica para felinos, como los gatos.
   La permetrina es insecticida tóxico para las abejas melíferas, insectos acuáticos, el langostino y el camarón. La toxicidad de la permetrina es ligera en aves
   La permetrina es un líquido entre amarillo y marrón, viscoso y parcialmente cristalino a temperatura ambiente. Alcanza punto de fusión entre 34º y 39º C. Su presión de vapor < 10 Pa a 20º C. Es altamente liposoluble.
   La velocidad de degradación en suelos depende de la naturaleza de los mismos, de la población microbiana y de su concentración. Posee una alta afinidad con la materia orgánica. El coeficiente de partición n-octanol/agua asciende a $8{,}6\times10^4$ (log P_{ow}=4,9), pudiendo tener la posibilidad de alcanzar las aguas subterráneas. La vida media en el suelo asciende a unos 10-30 días. Se hidroliza a pH 9, es fotoestable.

3. Aletrina, (*RS*)-3-allil-2-metil-4-oxociclopent-2-enil (1*RS*)-cis-trans-2,2-dimetil3-(2-metilprop-1-enil) ciclopropanecarboxilato. Este plaguicida es una mezcla de distintos 4 pares de estereoisómeros. Es un líquido viscoso de color amarillo claro, no corrosivo. A una presión de 0,1 Torr, entra en ebullición a 140°C. Posee una solubilidad de 4,6 $mg.L^{-1}$. Es soluble en solventes orgánicos como alcohol, cortes livianos se petróleo, hexano, etc. Su presión de vapor es de $1{,}6\times10^{-9}$ atm. Su persistencia en los suelos es mediana, aunque presenta un ligera movilidad en los mismos. La aletrina es fotosensible a la luz UV, se hidroliza en medio alcalino y es susceptible a la degradación microbiana. Posee un bajo potencial de lixiviación y un alto potencial de bioacumulación.
   Actúa sobre el sistema nervioso de los insectos. Se emplea para el control de moscas y de mosquitos principalmente. Comercialmente, es uno de los constituyentes de aerosoles para combatir estas plagas. En la forma comercial de espirales de uso doméstico, se emplea para combatir mosquitos, donde está presente el estereoisómero D-aletrina.
   En aire, este compuesto se degrada por acción de radicales nitratos principalmente.

Herbicidas de uso frecuente

La gama de herbicidas disponibles en el mercado mundial es muy amplia. Algunos de ellos están permitidos en algunos países y a su vez restringidos o prohibidos en otros. La *atrazina* es un ejemplo típico, pues se usa en países como EE.UU. y Argentina mientras está prohibido en la Unión Europea desde 2004. En Argentina se halla entre los tres primeros más empleados para combatir las malezas.

Estudios recientes realizados en Argentina señalan su presencia en alimentos de consumo de origen vegetal (frutas y legumbres) cultivados en el país y que forman parte de la dieta cotidiana de sus habitantes. En ese trabajo se detectaron 35 plaguicidas de uso frecuente en la actividad hortícola, de los cuales, un 30% superan los valores límites permitidos por la

legislación argentina (T. M. Mac Loughlin, Ma. L. Peluso, Ma. A. Etchegoyen, L. L. Alonso, Ma. C. de Castro, Ma. C. Percudani, D.J.G. Marino, Pesticide residues in fruits and vegetables of the argentine domestic market: Occurrence and quality, Food Control, *93 (2018) 129–138*). También se ha reportado la presencia de glifosato y atrazina en agua de lluvias y en suelos destinados en la agricultura en la región pampeana de Argentina (L. Alonso, P. Demetrio, M. A. Etchegoyen, D. J Marino, The Science of Total Environment, **645** (2018) 89-96).

La atrazina es un derivado de la s-triazina cuyo nombre IUPAC es *2-cloro-4-(etilamina)-6-(isopropilamina)-1,3,5-triazina*. Se descompone antes de alcanzar su punto de ebullición, su punto de fusión se halla en el intervalo de 173-177 °C, posee una baja presión de vapor a temperatura ambiente y su coeficiente de reparto K_{ow}= 2,19×102 (log P_{ow} = 2,34). Su tiempo de vida media en el ambiente, como medida de su persistencia, se encuentra entre 1 a 3 meses aproximadamente, con un promedio de 75 días. El contenido de materia orgánica determina la estabilización de la atrazina en el suelo, favoreciendo su adsorción. La sustancia es tóxica para los organismos acuáticos.

Un caso paradigmático es el *glifosato*, cuyo nombre IUPAC es N-fosfonometilglicina ($C_3H_8NO_5P$). Es un herbicida de amplio espectro, cuya aplicación en Argentina durante 2013 llegó al orden del 68% del total de plaguicidas empleados para combatir distintos tipos de plagas en la agricultura (V. Aparicio, E. De Gerónimo, K. H. Guijarro, D. Pérez, R. Portocarrero &bC. Vidal, , *Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente* (2015) INTA Ediciones, Argentina, 73 p. INTA)). La molécula de glifosato forma quelatos estables, favoreciendo su persistencia en el suelo. La adsorción fue favorecida con la disminución del pH y del tamaño de las partículas del suelo, materia orgánica, el contenido de arcilla y la capacidad de intercambio iónico. El carácter reversible de la adsorción en algunos suelos, deja al glifosato en condiciones de ser lixiviado y en consecuencia alcanzar aguas subterráneas.

El glifosato se degrada principalmente por acción de microorganismos presentes en los suelos y sus productos de degradación son el acido aminometilfosfónico (AMPA) y la sarcosina. La persistencia en suelos es variable, pudiendo, en términos del tiempo medio, estar comprendido entre aproximadamente una semana y 6 meses.

A diferencia de atrazina, el glifosato se transporta preferentemente adsorbido al material particulado antes que en agua por su baja solubilidad. La escorrentía superficial transporta las partículas del suelo, y así el glifosato y su metabolito AMPA alcanzan los cursos superficiales de agua.

El glifosato puro posee baja toxicidad a peces y la vida silvestre. Sin embargo, algunos de sus ingredientes en los formulados comerciales pueden ser tóxicos, como el POEA, abreviatura del polioxietileno-amino, que es un surfactante no iónico que contribuye a modificar la protección natural de las hojas y facilitar la penetración del plaguicida en la cutícula de las hojas. Indirectamente, la actividad del glifosato sobre la vida silvestre puede alterar el hábitat de distintos animales y en consecuencia tener efectos perjudiciales para la biota en general.

CAPÍTULO 6
Adsorción: Fenómenos de superficie

6.1 Introducción

En las secciones anteriores se hicieron evidentes los fenómenos de ***adsorción*** de compuestos químicos sobre las partículas de los suelos.

El fenómeno de adsorción requiere de al menos dos fases, por lo que es de naturaleza heterogénea. En general, estos fenómenos se engloban frecuentemente bajo el término de ***sorción***.

La adsorción se define como el incremento de la concentración de una especie en la región interfacial respecto de la que esta posee en las otras fases. Si este fenómeno se presenta entre una solución líquida o gaseosa en contacto con un sólido, la concentración en la interfase sólido-solución o sólido-gas es mayor que en las fases líquidas o gaseosas.

Los fenómenos de adsorción-desorción influyen directa o indirectamente en los efectos relacionados con la descomposición química, fotoquímica y microbiológica, su volatilización, movilidad y la incorporación a las plantas u otros organismos. Por este motivo, este es un factor que juega un papel relevante en la interacción con las partículas coloidales del suelo y con diversos contaminantes como los plaguicida y los fármacos.

Las partículas del suelo, inorgánica y/o orgánica presentan superficies altamente reactivas, característica que facilita la retención de todo tipo de sustancia, sean iónicas, hidrofílicas, hidrofóbicas y no-iónicas. La superficie de este tipo de partículas juega un papel relevante en procesos de floculación y de dispersión en los suelos, y por lo tanto en la velocidad de infiltración y/o de percolación. La superficie puede presentar cargas positivas o negativas o ser neutras dependiendo de la naturaleza de los grupos funcionales presentes.

En los fenómenos de adsorción se define como adsorbente a la sustancia sobre la cual interactúa la sustancia de interés o adsorbato.

Para el estudio de los fenómenos de adsorción se cuentan con distintos modelos que describen la cantidad (en gramos) de sustancia adsorbida por gramo o unidad de volumen (q_e) a una temperatura dada. La dependencia de q_e con la concentración de equilibrio c_e de adsorbato se define como *isoterma de adsorción*. Tanto q_e como c_e se corresponden con los valores medidos una vez que se ha alcanzado el equilibrio. Una isoterma de adsorción representa la fracción de superficie cubierta del adsorbente por el absorbato a temperatura

constante. Se define como *grado de cubrimiento θ* al parámetro que mide la extensión de la adsorción sobre una superficie. θ toma valores entre $0 < \theta < 1$.

Para la construcción de una isoterma de adsorción se trabaja de acuerdo al siguiente protocolo experimental: (1) se pesa una masa de suelo como adsorbente (w_s) en contacto con un volumen V_L de solución que contiene una concentración inicial c_0 de adsorbato, en moles por litro o en gramos por litro, a un determinado pH y fuerza iónica similar a la que existe en la solución en contacto con el suelo. Este procedimiento se realiza variando la concentración inicial del adsorbato pero manteniendo la misma masa del suelo, (2) Cada sistema de adsorbato-adsorbente se mantiene a temperatura constante bajo agitación para favorecer el contacto íntimo entre el suelo y la solución hasta alcanzar el equilibrio, (3) se separa el sólido de la solución por filtración y se cuantifica la cantidad de adsorbente presente en la solución, por técnicas analíticas estándares como titulación, HPLC, espectrofotometría, etc. Esta es la concentración de equilibrio c_e en las mismas unidades que c_0 (4) se evalúa la diferencia de adsorbato c_0 y c_e. El volumen de solución para esta determinación debe ser el mismo para medir el número de moles o de gramos adsorbidos. Este valor se calcular de manera sencilla mediante la siguiente expresión: $V_L \cdot (c_0 - c_e)$. La cantidad de sustancia adsorbida por gramo de adsorbente (q_e) se calcula como $q_e = \dfrac{V_L \cdot (c_0 - c_e)}{w_s}$, (5). Por último, se construye la isoterma de adsorción representando q_e versus c_e.

Ejemplo: Este procedimiento se puede ejemplificar de la siguiente manera. Se preparan 6 sistemas que contiene 100 gramos de adsorbente (suelo). Se toman 100 mL de soluciones de concentraciones crecientes, que contiene como adsorbato, por ejemplo, un herbicida, el que se coloca en contacto con el suelo elegido. Las soluciones del herbicida se deja en contacto 24 h para alcanzar el equilibrio bajo agitación constante. Las concentraciones iniciales y equilibrio del adsorbato se dan en $\mu g \cdot L^{-1}$. Los resultados, calculados según el paso 4 del protocolo previo, se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Adsorción de un herbicida en un suelo.

.

Sistema	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
$c_0/\mu g \cdot L^{-1}$	52	95	143	192	290	488
$c_e/\mu g \cdot L^{-1}$	12	20	32	44	65	125
$q_e/\mu g \cdot kg^{-1}$	40	75	111	148	225	363

Sobre la base de estos resultados se construye la isoterma de adsorción que se muestra en la Fig.6.1

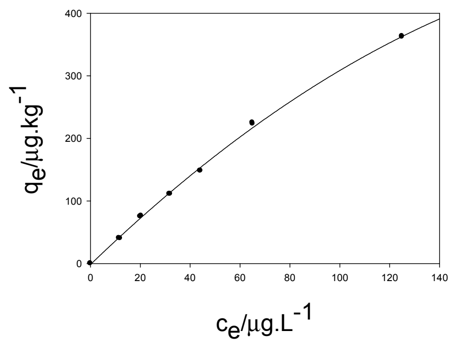


Fig.6.1. Isoterma de adsorción sobre la base de los datos de la Tabla 6.1

Un ejemplo típico es la adsorción de ácido acético sobre carbón activado. En la Tabla 6.2 se listan valores de c_e (en g por cada 100 mL de solución) y q_e (en gramo de ácido acético adsorbido por cada gramo de carbón activado). El carbón activado empleado en estos experimentos es carbón de hueso desgrasado. Este tipo de carbón se prepara bajo condiciones estrictas de calidad y sanidad mediante destilación seca en ausencia de aire y se emplea, por ejemplo, para fabricar filtros de agua de consumo domiciliaria.

Tabla 6.2: Adsorción de ácido acético sobre carbón activado de origen animal

$c_e/g.g^{-1}$	4,46	5,88	8,34	12,48	12,78	22,18	29,27	35,26	40,38	50,62	63,69	91,56
$q_e/g.g^{-1}$	0,406	0,456	0,492	0,562	0,60	0,626	0,654	0,656	0,668	0,688	0,698	0,692

El comportamiento de este sistema se muestra en la Fig. 6.2,

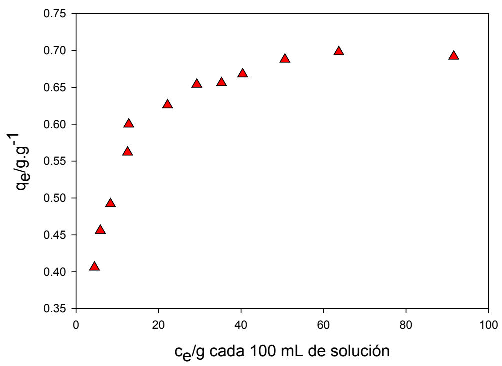


Fig. 6.2: Isoterma de adsorción de ácido acético sobre carbón de hueso. Fuente: E. W. Washburn, International Critical Tables, Vol 3, 251 (1922)

Las isotermas más frecuentes en el estudio de los fenómenos de adsorción son conocidas como bajo el nombre de los investigadores que las desarrollaron: Langmuir (1918), Freundlich (1909), BET (Brunauer-Emet-Teller, 1938), Temkin (1941), así como combinaciones entre estas, como la isoterma de Redlich-Peterson y otras que mencionaremos brevemente.

Concentraremos los fenómenos de adsorción a problemas de interés ambiental en suelos.

6.2 Adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción)

Hay dos modos de adsorción sobre una superficie, los cuales dependen de las diferencias en la intensidad y tipo de interacción de las moléculas o átomos con aquellos presentes en la superficie.

La *adsorción física o fisisorción* se origina en fuerzas de dispersión o de van der Waals. En este tipo de interacción no existe ningún tipo de enlace entre las moléculas que participan en el proceso o redistribución de la carga electrónica entre el adsorbato y el adsorbente que conduzca a enlaces parciales. Las únicas redistribuciones de carga surgen de las polarizaciones instantáneas entre ambos grupos de especies.

La *adsorción química o quimisorción* es un proceso que va acompañado con la formación de enlaces químicos como consecuencia de la redistribución de cargas entre el adsorbato y el adsorbente. Estos enlaces cubren desde aquellos de tipo covalente hasta los iónicos.

En la Tabla 6.3 se presentan algunos aspectos que permiten discriminar entre los fenómenos de fisisorción y de quimisorción.

Tabla 6.3: Comparación entre fisi- y quimisorción

	Fisisorción	**Quimisorción**
Temperatura: condiciones de temperatura donde se observa la adsorción	En las cercanías del punto de condensación del gas	En principio no existe restricción, pero una molécula dada puede absorberse en forma efectiva sobre un intervalo estrecho de temperaturas
Entalpías de adsorción y energías de activación asociada con la adsorción	Son bajas, del orden de las entalpías de condensación (5-40 kJ.mol-1. Las polarizabilidades de las moléculas participantes son importantes.	Están relacionadas con la magnitud de la entalpía de formación de un enlace, normalmente en un intervalo entre 40 y 800 kJ/mol-1.
Especificidad cristalográfica (incluye variaciones de las caras cristalinas de un mismo cristal)	Prácticamente independiente de la distribución de los átomos sobre la superficie	Presenta una especificidad importante. Existen variaciones importantes entre planos cristalinos.
Especificidad adsorbente-adsorbato	baja	Alta
Carácter de la adsorción	No implica disociación de las moléculas (carácter no disociativo). Reversible	Normalmente acompañada con disociación de la molécula. Puede ser irreversible.
Extensión de la adsorción	Formación de multicapas	Limitada a una monocapa
Cinética de la adsorción	Rápida, con baja energía de activación	Presenta alta variabilidad. A veces la adsorción puede ser un proceso activado

La quimisorción va acompañada de formación de enlaces químicos y el acceso a técnicas espectroscópicas es adecuado para el estudio de este tipo de adsorción. Entre las técnicas que pueden aplicarse figuran (a) Infrarrojo, que permite observar la frecuencia del enlace entre el sustrato y el adsorbato. La especificidad propia del enlace es la razón por la que se forma una

monocapa en este tipo de adsorción. Asimismo, la quimisorción puede ser rápida o lenta, pudiendo observarse por encima o debajo de la temperatura crítica de la sustancia.

6.3 Isotermas de adsorción: Clasificación de Brunauer

Brunauer sistematizó el comportamiento de las isotermas de adsorción en cinco grandes tipos, tal como se muestra en la Fig. 6.3.

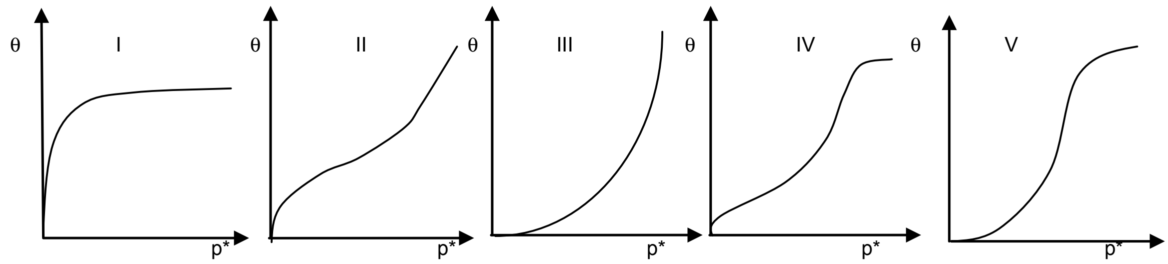


Fig. 6.3: Tipos de isotermas según la clasificación de Brunauer. Se representa el grado de cubrimiento vs. la presión. En estos diagramas, p* es la presión de vapor de la sustancia pura a la temperatura de trabajo. **Tipo I**: Este tipo de isotermas es característico de la adsorción en monocapa, descrita por a isoterma de adsorción de Langmuir. No se observan hasta la presión de vapor P_0. **Tipo II**: Este es típico de una adsorción en multicapa, y la misma está descrita por la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmett-Teller o isoterma BET. **Tipo III**: Son raras, como en la adsorción de N_2 sobre hielo. En general, la entalpía de adsorción es del orden o menor que la de condensación. Los tipos II y III se aproximan asintóticamente a P_0 y se observan en muestras de polvo. **Tipo IV**: Se observa en condensación capilar hasta saturación y luego adsorción superficial, como es el caso de benceno sobre gel de Fe_2O_3.**Tipo V**: Adsorción con condensación capilar. Los tipos de isotermas IV y V se observan en muestras porosas.

La descripción de estas isotermas se presenta en las siguientes secciones del texto.

6.4.1 Isoterma de adsorción de Langmuir

Esta isoterma fue desarrollada entre 1916 y 1917 por Irving Langmuir (1881-1957, Premio Nobel de Química en 1932).

La misma describe la dependencia del grado de cubrimiento de la superficie por el gas que se adsorbe como función de su presión en la fase gaseosa. Langmuir admitió que sobre la superficie del sólido existen sitios activos sobre los cuales puede ocurrir la adsorción.

Esta isoterma puede deducirse empleando consideraciones propias de la cinética química. Supongamos que existen S sitios totales sobre la superficie disponibles para la adsorción, de los cuales S_1 están ocupados y S_0=S-S_1 están libres. La velocidad de adsorción será proporcional a la fracción de sitios activos libres y la de desorción proporcional a la fracción de sitios ocupados. A define como grado de cubrimiento θ a la fracción se la $\theta = S_1/S$. De esta

forma, la velocidad de adsorción se expresa como $v_a = r_a \cdot p \cdot (S - S_1) = k_a \cdot (1-\theta)$, siendo p la presión del adsorbato en la fase gaseosa, y a la de desorción $v_d = r_d \cdot (S - S_1) = k_d \cdot \theta$.

El grado de cubrimiento es máximo cuando todos los sitios activos disponibles están ocupados por las moléculas del adsorbato, en estas condiciones se hablará de saturación y θ alcanza su valor máximo, es decir $\theta_{máx} = 1$.

Para desarrollar dicha isoterma, tres hipótesis son muy importantes:

1.- la adsorción se realiza sobre los sitios activos (S-*), de manera que S-* + M (g) → S-M

2.- en cada sitio se acomoda una única molécula

3.- la energía de adsorción es la misma en todos los sitios y es independiente del grado de cubrimiento, es decir, este valor no depende si en el entorno de un sitio dado existen otros ya cubiertos por moléculas del adsorbato.

Langmuir propuso un equilibrio dinámico entre las moléculas del adsorbato en la fase gaseosa ejerciendo una presión P, y las que se encuentran ocupando sitios activos. Así debe considerarse que las concentraciones de las especies relevantes para el análisis son las siguientes:

La concentración de sitios ocupados es proporcional a la superficie cubierta por las moléculas adsorbidas, siendo proporcional a θ, a su vez, la concentración de sitios libres, es proporcional a (1-θ) y la concentración del adsorbato en fase gaseosa es proporcional a la presión P. En equilibrio, la velocidad de adsorción $k_a p \cdot (1-\theta)$ y la velocidad de desorción $k_d \theta$ son iguales, siendo k_a y k_d las constantes de velocidad de adsorción y de desorción respectivamente. Luego, $k_a p \cdot (1-\theta) = k_d \theta \quad \Rightarrow \quad \dfrac{\theta}{1-\theta} = \dfrac{k_a}{k_d} p$. De esta última expresión se obtiene $\theta = \dfrac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}\ con\ b = \dfrac{k_a}{k_d}$. Esta es conocida como la isoterma de adsorción de Langmuir, que describe la adsorción en monocapa. Por este motivo, se emplea en la descripción de la quimisorción, aunque se ha aplicado a la adsorción física.

La constante *b* juega el papel de una *constante de equilibrio* de un proceso elemental, y por lo tanto será función de la temperatura. Esta magnitud estará relacionada con la energía libre de Gibbs y el cambio de entalpía del proceso. Visto en términos del equilibrio químico, su posición depende de factores tales como la estabilidad relativa de las especies adsorbida y en fase gaseosa, la temperatura del sistema en la interfase y en la fase gaseosa (que debe ser la misma) y la presión del gas sobre la superficie. La temperatura y la presión tienen efectos opuestos sobre la concentración del adsorbato en la interfase, de manera que el grado de cubrimiento debe crecer con la presión a temperatura constante y disminuir frente al aumento de temperatura. El comportamiento de esta isoterma con la presión y temperatura se muestra en la Fig. 6.4,

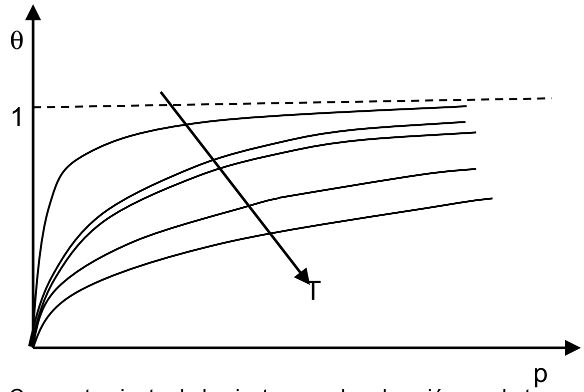


Fig. 6.4: Comportamiento de las isotermas de adsorción con la temperatura

El grado de cubrimiento θ se puede expresar en términos de la masa o del volumen V de sustancia adsorbida por unidad de masa w del adsorbente. Entonces, el volumen (v) por unidad de masa se calcula como $\mathrm{v} = V/w$. Cuando el grado de cubrimiento θ =1, este volumen es corresponde al de la monocapa (v_m). Así:

$$\mathrm{v} = \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{w}} = k \cdot \theta = \mathrm{v_m} \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \qquad \text{Ec. 6.1}$$

Reordenando esta ecuación, se puede obtener una expresión linealizada para describir la adsorción:

$$\frac{\mathrm{p}}{\mathrm{v}} = \frac{1}{\mathrm{v_m} \cdot b} + \frac{\mathrm{p}}{\mathrm{v_m}} \qquad \text{Ec. 6.2}$$

Tanto por regresión no lineal o bajo la forma linealizada, se pueden determinar el volumen de la monocapa v_m y el parámetro b, que es la relación entre las constantes de velocidad de adsorción (k_a) y de desorción (k_d).

Considerando que es posible recurrir a la ecuación de Arrhenius para expresar las constantes de velocidad con las energías de activación E_a y E_d para la adsorción y la desorción, esto es $k_a = A_a.\exp(-E_a / RT)$ y $k_d = A_d.\exp(-E_d / RT)$, entonces

$$b = \frac{k_a}{k_d} = A \cdot e^{-\frac{E_a - E_d}{RT}} = A \cdot e^{-\frac{\Delta_{ads} H}{RT}} \qquad \text{Ec. 6.3}$$

En la Ec. 6.3, la diferencia de las energías de activación de los procesos de adsorción y desorción se asimilan a la entalpía de adsorción.

Del estudio de la adsorción de una sustancia sobre un adsorbente es posible evaluar el área superficial y la entalpía de adsorción.

Determinación del área de una superficie

El análisis lineal o no lineal de la isoterma de adsorción de Langmuir permite determinar el volumen de la monocapa (v_m) y el área específica ($m^2.g^{-1}$). Por ejemplo, del estudio de la adsorción de amoníaco sobre carbón activado a 273 K, se ha determinado el volumen en

$cm^3.g^{-1}$ de la sustancia adsorbida como función de la presión. En las medidas estándares, el volumen está reducido a condiciones normales de presión y temperatura (1 atm y 273 K). El ajuste por regresión lineal de P/v (Torr·g·cm^{-3}) versus P (Torr), se ha obtenido $\frac{p}{v} = \frac{1}{v_m \cdot b} + \frac{p}{v_m} = 0{,}48 + 0{,}452 \times 10^{-2} \cdot P$. Del cociente entre la pendiente y la ordenada al origen se obtienen b = 0,00947 $Torr^{-1}$ y v_m=220 $cm^3 \cdot g^{-1}$. Para estimar el área ocupada por una monocapa, debe conocerse el volumen molar del amoníaco a 0°C, cuyo valor es V_m= 26,58 $cm^3.mol^{-1}$. El área de una molécula, considerada una esfera de diámetro σ, puede estimarse como $\pi\sigma^2 = (V_m/N_0)^{2/3} = 12.5$ Å^2.

Luego, el área superficial es A = $(v_m/22400)$. $12{,}5x10^{-20}$ m^2. $6.023.10^{23}$ = 740 $m^2.g^{-1}$.

Determinación de las entalpías de adsorción

La extensión de la adsorción depende del comportamiento del parámetro b, cuyo valor se incrementa con el aumento de la interacción adsorbato-adsorbente y disminuye con el aumento de la temperatura, *ya que el proceso de adsorción es exotérmico*. El efecto de ambos factores se ve representado en la Tabla 6.4. Del análisis de esta tabla es posible inferir que al aumentar la temperatura de T_1 a T_2, es necesario incrementar la presión para alcanzar el mismo grado de cubrimiento. Cuanto más baja sea la temperatura, menor será la presión para alcanzar la saturación de la superficie.

Este comportamiento de las isotermas permite determinar las entalpías de adsorción. Para este fin se debe construir un cierto número de isotermas de adsorción como función de T, medir a grado de cubrimiento constante parea de valores de P y T, y asimilando el proceso para un equilibrio heterogéneo, aplicar la expresión $\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{RT^2}$.

Como ejemplo de aplicación consideremos el sistema CO-carbón activado. En la siguiente tabla se listan valores de pares de T y presión a 10 $cm^3.g^{-1}$ de grado de cubrimiento constante

Tabla 6.4: Presiones a grado de cubrimiento constante evaluadas a distintas temperaturas

T/K	200	210	220	230	240	250
P/torr	30,0	37,1	45,2	54,0	63,5	73,9

Si se supone que la entalpía de adsorción no cambia con la temperatura, entonces de debe cumplirse que $\ln P = C + \frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{RT}$. El análisis de regresión de los datos de la Tabla permite obtener, $\ln P/Torr = 7.91 - 901.8\,\frac{1}{T} \quad con \quad r^2 = 0.999992$ y $\Delta_{ads}\overline{H} = -7{,}49\; kJ \cdot mol^{-1}$.

Existen muchas situaciones que no se ajustan a esta isoterma tales como la rugosidad /o inhomogeneidad de la superficie, con diferentes tipos de sitios disponibles para la adsorción. Desde el punto de vista microscópico, no se tienen en cuenta las interacciones específicas entre el adsorbente y el adsorbato y su impacto en las entalpías de adsorción, en particular por

el efecto de las interacciones que se traducen en cambios de la superficie en el entorno de los sitios donde se adsorbe una sustancia.

Una magnitud que se define el el calor o entalpía isostérica de adsorción $q_{is,}$, refiriéndose el término isostérico a la medida de esta propiedad a θ constante. La IUPAC define a esta magnitud como el valor negativo de la entalpía de adsorción, esto es $\Delta_{ads}\overline{H}_i = -q_{is} = \overline{H}_i^{\sigma} - \overline{H}_i^{g}$, donde $\overline{H}_i$ se refiere a las entalpías molares parciales del i-ésimo componente sobre la superficie σ y en la fase gaseosa g.

6.4.2 Isoterma de adsorción de Brunauer-Emmett-Teller (Isoterma BET)

La adsorción de gases en multicapas (isoterma del tipo II en la clasificación de Brunauer), responde a la isoterma de adsorción de BET. Esta isoterma es una extensión del modelo de Lagnmuir, pero aplicada a la adsorción en multicapas.

La isoterma BET permite describir cinco tipos de isotermas de adsorción, a saber

- Adsorción en monocapa
- Adsorción en monocapa sigmoidea
- Adsorción en multicapa
- Adsorción en monocapa sumada a la adsorción capilar
- Adsorción en multicapa más la condensación capilar

Para desarrollar este modelo, se deben aceptar las siguientes hipótesis:

1.- Sobre cada capa pueden acomodarse otras capas de adsorbato, tal como se esquematiza a continuación (Fig. 6.5)

(b)

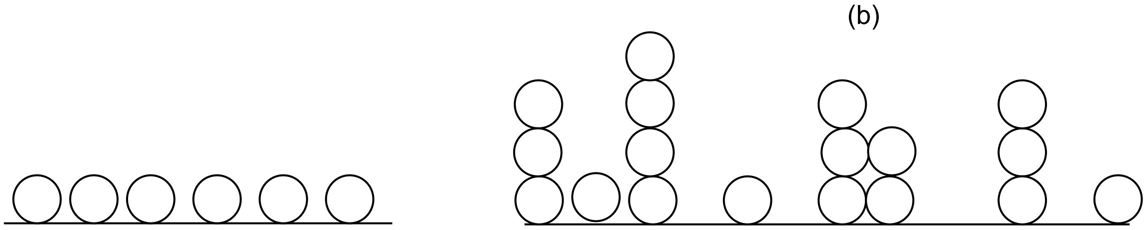


Fig. 6.5: caso (a) esquematiza una adsorción en monocapa, caso (b) adsorción en multicapa (simplificación para desarrollar la isoterma BET).

2.- La isoterma de Langmuir puede aplicarse sobre cada capa, donde a_n y d_n serán ahora las constantes de velocidad de la adsorción y desorción respectivamente para las diferentes capas (n=1, 2, 3, ….k)

3.- La entalpía de adsorción de la primera capa es diferente del correspondiente a la de las capas siguientes, que se supone igual a la entalpía de condensación ($-\Delta_m H_v$, entalpía de vaporización) del adsorbato líquido

4.- El equilibrio de vaporización – condensación se establece sólo entre las capas expuestas al gas.

Sean S_0, S_1,S_2,…., S_k el área de la superficie cubierta por 0, 1, 2, …k.. capas de moléculas adsorbidas. S_0 en condiciones de equilibrio debe permanecer constante, ya que la velocidad de condensación sobre esa superficie debe ser igual a la de evaporación de la primer capa.

Las velocidades de adsorción y desorción de esta primer capa se pueden reescribir como $\mathrm{v_a} = k_a \cdot P \cdot S_0 = a_1.S_0 \cdot P \cdot \exp(-E_a / RT)$ y $\mathrm{v_d} = k_d \cdot S_1 = b_1.S_1 \cdot \exp(-E_d / RT)$, donde a_1 y b_1 son los factores preexponenciales de adsorción y desorción respectivamente para la formación de la primer capa.

En el equilibrio, aplicando las hipótesis de la isoterma de Langmuir, las velocidades deben ser iguales e introduciendo el $\Delta_{ads}\overline{H}i = -q_{is}$. Luego, $a_1 P \cdot S_0 = b_1 S_1 \cdot e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{RT}} = b_1 \cdot S_1 \cdot e^{-\frac{q_{is}}{RT}}$.

En equilibrio, S_1 debe permanecer constante, debiendo considerarse en este análisis la condensación sobre la superficie S_0, la evaporación de la primer capa, la condensación sobre la primer capa y la evaporación de la segunda capa, la que estará gobernada por la entalpía de evaporación.

De esta manera se debe cumplir. $a_2 P \cdot S_1 + b_1 S_1 \cdot e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{RT}} = b_2 S_2 \cdot e^{\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT}} + a_1 P \cdot S_0$.

Simplificando, $a_2 P \cdot S_1 = b_2 S_2 \cdot e^{\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT}}$. La generalización de este análisis, admitiendo que la entalpía de vaporización es la misma a partir de la segunda capa en adelante, permite obtener

$$\frac{S_1}{S_0} = \frac{a_1}{b_1} P \cdot e^{-\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{RT}} \quad ; \quad \frac{S_2}{S_1} = \frac{a_2}{b_2} P \cdot e^{-\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT}} \quad \Rightarrow \quad \frac{S_2}{S_0} = \frac{a_1}{a_2}\frac{b_2}{b_1} \cdot e^{\frac{-\Delta_m H_{ads} - \Delta_{vap}\overline{H}}{RT}} = \frac{a_1}{a_2}\frac{b_2}{b_1} \cdot e^{\frac{q_{is} - \Delta_{vap}\overline{H}}{RT}}$$

Para la tercera capa, $a_3 P \cdot S_2 = b_3 S_3 \cdot e^{-\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT}} \Rightarrow \frac{S_3}{S_2} = \frac{a_3}{b_3} P \cdot e^{\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT}}$. Finalmente, generalizando para la n-ésima capa $a_n P \cdot S_{n-1} = b_n S_n \cdot e^{-\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT}} \Rightarrow S_n = \frac{a_n}{b_n} P \cdot e^{\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT}} \cdot S_{n-1}$

La superficie total del sólido adsorbente es $S = \sum_{k=0}^{\infty} S_k$ y el volumen total adsorbido se expresa como $V = v_0 \sum_{k=0}^{\infty} k \cdot S_k$, donde v_0 es el volumen de la monocapa por unidad de área.

En esta ecuación, $n.S_n$ expresa que esta superficie contribuye con n moléculas. Luego, el volumen de la monocapa estará dado por $\frac{V}{v_m} = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} k \cdot S_k}{\sum_{k=0}^{\infty} S_k}$. Teniendo en cuanta la hipótesis de la constancia de la entalpía de vaporización o de condensación, la relación a_n / b_n debe ser la

misma para todas las capas a partir de n=2. Llamando β a esta relación para dichas capas, se debe satisfacer:

$$\frac{S_1}{S_0} = y = \frac{a_1}{b_1} P \cdot e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{RT}} \quad ; \quad \frac{S_2}{S_1} = x = \beta \cdot P \cdot e^{\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT}} \quad \Rightarrow \quad S_2 = x \cdot S_1 \quad ; \quad S_3 = x \cdot S_2 = x^2 \cdot S_1 \quad ;.....; \; S_k = x^{k-1} \cdot S_1$$

Luego, será posible vincular el valor de las distintas áreas S_n con la S_0.

Finalmente,

$$S_k = x^{k-1} \cdot S_1 = y \cdot x^{k-1} \cdot S_0 = \frac{y}{x} x^k S_0 = c \cdot x^k S_0 \text{, con } \quad c = \frac{y}{x} = \frac{a_1}{\beta \cdot b_1} \cdot e^{-\frac{\Delta_{ads}\overline{H} + \Delta_{vap}\overline{H}}{RT}} .$$

Si la relación $a_1 / \beta \cdot b_1 \approx 1$, entonces $c \approx e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H} - \Delta_{vap}\overline{H}}{RT}}$. Reemplazando $S_k = c.S_0$, se debería satisfacer que $\frac{V}{v_m} = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} k \cdot S_k}{\sum_{k=0}^{\infty} S_k} = \frac{c \cdot \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot x^k}{1 + c \cdot \sum_{k=1}^{\infty} x^k}$.

En esta última relación, las sumatorias son series conocidas de los cursos básicos de Análisis Matemático, de manera que $\sum_{k=1}^{\infty} x^k = \frac{x}{1-x} \quad y \quad \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot x^k = x \frac{d}{dx}\left(\sum_{k=1}^{\infty} x^k\right) = \frac{x}{(1-x)^2}$.

Luego, será posible escribir

$$\frac{V}{v_m} = \frac{c \cdot x}{(1-x)^2} \frac{1}{1 + \frac{cx}{(1-x)}} = \frac{cx}{1 - x + \frac{cx}{(1-x)}} = \frac{cx}{(1-x)^2 + cx(1-x)} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} = \frac{cx}{(1-x)(1+x(c-1))}$$

Cuando la presión que se alcanza es la presión de vapor p* del componente puro que se adsorbe, entonces el volumen tiende a infinitos (V→∞), situación que se corresponde con número "*infinito*" de capas. Luego, para x=1 se debe cumplir $x = \beta \cdot P \cdot e^{\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT}}$ y $1 = \beta \cdot p^* \cdot e^{\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT}} \quad con \quad x = \frac{P}{p^*}$.

Finalmente se obtiene la Ec. 6.4, que se conoce como la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

$$\frac{V}{v_m} = \frac{c \cdot P}{(p^* - P)\left(1 + \frac{P}{p^*}(c-1)\right)} \qquad \text{Ec. 6.4}$$

El volumen en la Ec. 6,4 está referido a las condiciones normales de presión y temperatura (1 bar y 273,15 K).

La isoterma BET se puede llevar a la siguiente forma linealizada (Ec. 6.5) para evaluar el volumen de la monocapa y la constante c,

$$\frac{P}{V\left(p^{*}-P\right)}=\frac{1}{v_m\cdot c}+\frac{(c-1)}{v_m\cdot c\cdot p^{*}}P \qquad \text{Ec. 6.5}$$

Con los programas numéricos existentes, es posible resolver la Ec. 6.5 aplicando métodos potentes de regresión no lineal.

Para resumir, P es la presión de equilibrio a la cual se adsorbe un volumen V del gas, p* es la presión de condensación o de saturación del gas, v_m es el volumen del gas que se adsorbe cuando la superficie se cubre con una monocapa y c está relacionada con las diferencias de entalpías entre la adsorción $\Delta_{ads}H_m$ y la de vaporización $\Delta_{vap}H_m$. La ecuación BET depende fuertemente del parámetro C.

Si el $q_{is}=-\Delta_{ads}H_m >> \Delta_{vap}H_m$, entonces el valor de c es grande. Esto significa que esta isoterma se reduce a la de Langmuir, mientras que, para valores pequeños de c, se obtiene el tipo de isoterma III en la clasificación de Brunauer. Para gases relativamente inertes, como nitrógeno y argón sobre superficies polares se obtienen isotermos del tipo II. En la Fig. 6.6 se muestran los distintos tipos de comportamientos en función del parámetro c.

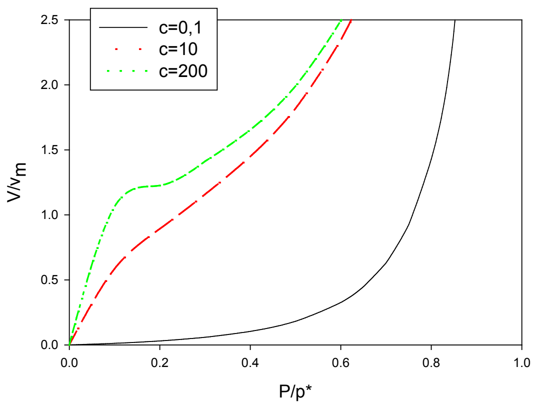


Fig. 6.6: Comportamiento de la isoterma descrita por la Ec. 6.5 para distintos valores del parámetro c. La curva para c=10 es típica de la isoterma BET para muchos sistemas.

La isoterma BET se emplea regularmente para determinar el área específica de una superficie. Las medidas se realizan con N_2 a 77 K y la cantidad de sustancia adsorbida se determina en el intervalo de presiones relativas $0{,}05 < P/p^* < 0{,}3$. Un factor a tener en cuenta, es que el modelo se basa en la hipótesis de la adsorción en multicapa sobre un adsorbente no poroso, sin interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

Sin embargo, muchos sólidos porosos tienen una contribución interna a la superficie que es mucho mayor que la expuesta a la fase gaseosa. Por otro lado, la superficie interna por sí sola no es suficiente explicar la capacidad adsorbente del material.

La isoterma sigmoidea que se observa en la Fig. 6.6, presenta un punto de inflexión, que indica la transición de una cubierta en monocapa a multicapa. Este tipo de isoterma se observa en la adsorción, por ejemplo, de gases nobles y N_2 a bajas temperaturas, normalmente a 77 K. A partir del volumen de la monocapa adsorbida o del valor de la cantidad adsorbida en la monocapa, q_m, se calcula la superficie específica.

Para este fin se necesita conocer el área de la molécula del adsorbato. El área BET (A_{BET}) de la superficie estará dada por $A_{BET}\approx q_m\cdot N_0\cdot A_{molécula\ adsorbato}$. Si el adsorbato es N_2, el área

de esta molécula vale 16,2×10^{-20} m^2. El valor 11,2 ×10^{-20} m^2 ha sido aplicado admitiendo que la molécula se adsorbe perpendicularmente a la superficie.

En la Tabla 6.5 se listan resultados de medidas experimentales de N_2 sobre un adsorbente a 25 °C y 1 atm. El volumen de gas adsorbido está en cm^3.g^{-1}.

Tabla 6.5: Resultados de medidas experimentales de N_2 sobre un adsorbente a 25 °C

P/p*	0,0250	0,0500	0,1000	0,1750	0,2500	0,3000	0,3750	0,4500	0,5500	0,6500
V/cm^{3}g^{-1}	0,0360	0,0620	0,0940	0,1290	0,1580	0,1780	0,2080	0,2490	0,3070	0,4050

En la Fig. 6.7 se presenta la isoterma de adsorción de N_2 y la forma linealizada según la Ec. 6.5. La ecuación de regresión lineal obtenida es

$$\frac{z}{V(1-z)} = 0,553 + 6,197 \times z \quad con \quad z = \frac{P}{p*}; \quad r^2 = 0.9997$$

Comparando con la Ec. 6.5 se debe observar que

$$\frac{1}{v_m \cdot C} = 0,553\ g \cdot cm^{-3} \quad y \quad \frac{(C-1)}{v_m \cdot C} = 6,191\ g \cdot cm^{-3}$$

La relación entre la pendiente y la ordenada al origen muestra que $c = 1 + \frac{6,191}{0,553} = 11,2$ y el volumen de la monocapa $v_m = \frac{1}{11,2 \times 0,553} = 0,161\ cm^3 \cdot g^{-1}$

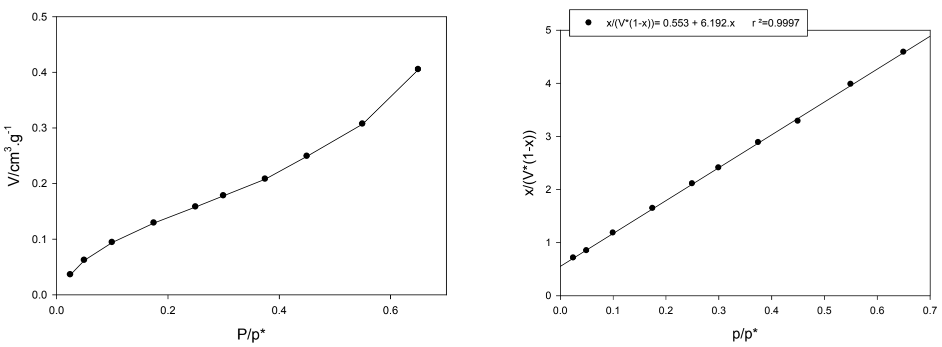


Fig. 6.7: Comportamiento de la adsorción de N_2(g) sobre un adsorbente a 77 K.

El área superficial se calcula a partir del conocimiento del volumen de la monocapa, pues en general $A_{BET} = \frac{N_0 \cdot v_m \cdot area\ molecula}{\overline{V}}$, donde $\overline{V}$ es el volumen molar del gas N2, tomado en condiciones normales de presión y temperatura ($\overline{V} = 22400\ cm^3 \cdot mol^{-1}$). Para este ejemplo,

$$A_{BET} = \frac{6,023 \times 10^{23} mol^{-1} \times 0,161\ cm^3 \cdot g^{-1} \times 16,2 \times 10^{-16} cm^2}{22400\ cm^3 \cdot mol^{-1}} = 7013\ cm^2 \cdot g^{-1} = 70,13\ m^2 \cdot g^{-1}$$

6.4.3 Isoterma de Freundlich

Esta isoterma plantea una dependencia logarítmica entre la entalpía de adsorción y el grado de cubrimiento θ. Luego, los sitios están distribuidos exponencialmente con respecto a la energía de adsorción. La isoterma de adsorción de Freundlich puede ser aplicada a procesos de fisisorción y de quimisorción. Se aplica a fenómenos de adsorción de solutos en solución, por lo que conviene trabajar en unidades de concentración.

En este modelo, los sitios de adsorción sobre la superficie están subdivididos en distintos tipos, cada uno de ellos con una entalpía de adsorción característica como en el modelo de Langmuir. Para cada sitio k-ésimo, debe valer $\dfrac{\theta_k}{1-\theta_k} = b_k \cdot c$.

El parámetro b_k depende de la entalpía de adsorción, y si se escribe que $b_k = b_0 \cdot P \cdot e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{RT}}$.

Luego, $\theta_k = \dfrac{b_0 \cdot c \cdot e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{RT}}}{1 + b_0 \cdot c \cdot e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{RT}}}$. Si existen N_k sitios, entonces $\theta = \dfrac{\sum_k N_k \theta_k}{\sum_k N_k}$.

Si el número de sitios N_k es grande, estas sumatorias pueden reemplazarse por integrales en términos de $d(\Delta H_{ads})$, pues N_k depende de esta variable. Entonces,

$$\theta_k = \int \frac{b_0 \cdot c \cdot e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{RT}}}{1 + b_0 \cdot c \cdot e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{RT}}} \quad \frac{\int d\Delta\overline{H}_{ads}}{\int N \cdot d\Delta\overline{H}_{ads}}$$

Si N se expresa como $N = a \cdot e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{\Delta H_0}}$, donde a y ΔHo son dos parámetros que deben ser evaluados. Luego, $\int a \cdot e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}}{\Delta H_0}} \cdot d\Delta_{ads}\overline{H}$. Para grados de cubrimiento pequeños, se obtiene la siguiente expresión de interés, $\ln\theta = \dfrac{RT}{\Delta H_0}\ln c + Cte$, o también $\theta = k \cdot c^{\frac{RT}{\Delta H_0}} = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$.

Esta última expresión, es la *isoterma de adsorción de Freundlich*, donde el parámetro k caracteriza la intensidad de la adsorción mientras que el parámetro n está relacionado con la heterogeneidad en la energía de adsorción. El parámetro n describe también la intensidad de la adsorción a una temperatura dada. La curvatura de la isoterma depende de este valor. El valor de n>1 se observa con mayor frecuencia, pero se pueden dar casos de n=1 para el cual debe observarse una dependencia lineal, indicando que la distribución entre la solución y la interfase es independiente de la concentración. Finalmente, existen ejemplos con n<1, en cuyo caso la isoterma presentará concavidad hacia arriba. En este caso, deben existir efectos cooperativos en el proceso de adsorción.

En este modelo, es posible la adsorción en multicapa, por lo que la concentración del adsorbato sobre la superficie se incrementa a medida que aumenta la concentración en el sistema.

El grado de cubrimiento θ se expresa normalmente como x/m donde x es la cantidad de sustancia adsorbida por gramo de adsorbente.

Puede observarse, que esta ecuación es una forma intermedia de la isoterma de adsorción de Langmuir en la región comprendida entre la dependencia lineal con la concentración y la región donde es independiente de esta. La isoterma de Freundlich ha probado ser de utilidad para describir la adsorción química de gases sobre metales y óxidos, pero es muy aplicada, por ejemplo, para describir la adsorción física de ácidos sobre carbones activados.

Dependencias como la que describe la isoterma de adsorción de Langmuir se muestra en la Fig. 6.8, donde se observa el comportamiento de ácidos alifáticos de distinto largo de cadena sobre carbón activado y sobre sílice, indicando que la naturaleza del adsorbente influye en las interacciones entre el adsorbato y la superficie.

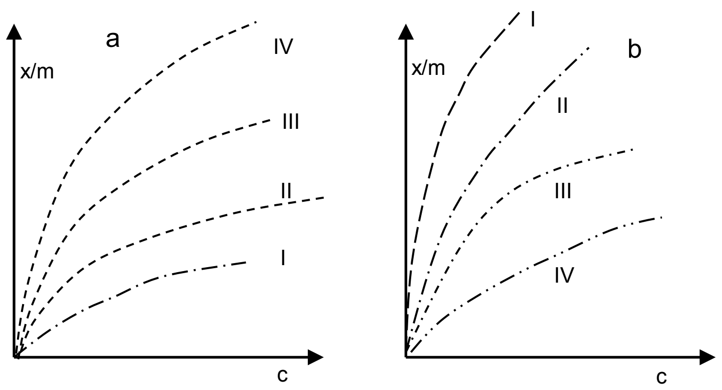


Fig. 6.8: Caso (a): Efecto de la longitud de la cadena en la adsorción de ácidos grasos sobre carbón activado. La escala de concentraciones es en moles por litro de soluciones acuosas del adsorbato.
Caso (b) adsorción de ácidos grasos sobre SiO_2. La escala de concentración es de milimoles de una solución de tolueno sobre el adsorbente elegido.
Los ácidos grasos son (I) fórmico (II) acético (III) propiónica (IV)

La isoterma de Freundlich se emplea con frecuencia en problemas vinculados con el tratamiento de aguas.

6.4.4 Isoterma de adsorción de Temkin

Al introducir la isoterma de Langmuir se describió que entre las moléculas adsorbidas no existen interacciones laterales y que la energía de adsorción es independiente del grado de cubrimiento. En la isoterma de Freundlich se considera que existe una relación entre el grado de cubrimiento y el logaritmo de la entalpía de adsorción, de tal manera que la energía de adsorción es más intensa cuando el grado de cubrimiento es bajo.

Es posible introducir otro tipo de isoterma donde se supone que las interacciones laterales están ausentes, pero que la superficie se puede dividir en diferentes regiones caracterizadas por diferentes entalpías de adsorción.

Este análisis fue desarrollado por M. Temkin en 1941, considerando que se está en presencia de una superficie energéticamente heterogénea. Esta superficie puede dividirse en subregiones en cada una de las cuales puede aplicarse la isoterma de Langmuir. Entonces en

la k-ésima región debe valer $\theta_k = \dfrac{b_k \cdot c}{1 + b_k \cdot c}$ y recordando que el parámetro a su vez tiene información sobre la entalpía de adsorción, es posible plantear para cada región que $b_k = a \cdot e^{-\frac{\Delta_{ads}\overline{H}_k}{RT}}$. Luego, combinando estas expresiones se obtiene una expresión general para el grado de cubrimiento en la k-ésima región que toma la forma $\theta_k = \dfrac{a \cdot e^{-\frac{\Delta_{ads}\overline{H}_k}{RT}} \cdot c}{1 + a \cdot e^{-\frac{\Delta_{ads}\overline{H}_k}{RT}} \cdot c}$.

Temkin supone que el grado de cubrimiento en la k-ésima región tiene una dependencia lineal con la entalpía de adsorción del tipo $\Delta_{ads}\overline{H}_k = \Delta H_0 - \beta \cdot \xi$, donde el parámetro ξ toma valores entre 0 y 1. A su vez, ΔH_0 representa la entalpía de adsorción para grado de cubrimiento cero. Por lo tanto, $b_k = a \cdot e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}_k}{RT}} = a \cdot e^{\frac{\Delta H_0 - \beta \cdot \xi_k}{RT}} = b_0 e^{-\frac{\beta \cdot \xi_k}{RT}} = b_0 e^{-\beta \cdot \xi_k}$. Luego, el grado de cubrimiento en esa región toma la forma $\theta_k = \dfrac{b_0 \cdot e^{-\beta \cdot \xi_k} \cdot c}{1 + b_0 \cdot e^{-\beta \cdot \xi_k} \cdot c}$.

Para obtener la expresión general del grado de cubrimiento, debe integrarse esta ecuación como se indica a continuación:

$$\theta = \int_0^1 \frac{b_0 \cdot e^{-\beta \cdot \xi_k} \cdot c}{1 + b_0 \cdot e^{-\beta \cdot \xi_k} \cdot c} d\xi = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{1 + \beta_0 c e^{-\beta}}{1 + \beta_0 c} = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{1 + \beta_1 c}{1 + \beta_0 c} \qquad \text{Ec. 6.6}$$

Esta ecuación es la forma completa de la isoterma de Temkin. Sin embargo, se aplica en forma más acotada considerando que $\beta_1 c << 1 << \beta_0 c$. Esta suposición considera que hay regiones saturadas y otras vacías que no dependen de la concentración. De esta manera se obtiene la forma estándar de la isoterma de Temkin,

$$\theta = \frac{1}{\beta} \ln \beta_0 c \qquad \text{Ec. 6.7}$$

Esta isoterma presenta aplicaciones en distintos campos. En el caso de la adsorción de especies en electrocatálisis, la isoterma de adsorción de Temkin ha sido empleada con frecuencia ya que la superficie de un electrodo presenta heterogeneidades compatibles con las consideraciones previas. Entre los ejemplos clásicos está la adsorción de H_2(g) sobre Pt platinado. También ha sido aplicada a problemas de la adsorción reversible de proteínas sobre superficies derivatizadas (D.H. Johson & F.H. Arnold, Biochim. Biophys Acta, 1995, 1273, pag. 293-297).

Esta isoterma, aunque considera la heterogeneidad de la superficie, mantiene la misma limitación de la isoterma de Langmuir, pues no incluye las interacciones laterales.

6.5 Otras isotermas de relevancia

Las isotermas de Langmuir y de Freundlich son ampliamente empleadas para tratar distintos problemas de adsorción. Estas isotermas, son muy útiles para la interpretación de los fenómenos de adsorción. Sin embargo, distintos estudios muestran que las representaciones linealizadas de la isoterma de Langmuir presentan cierto grado de curvatura que sugieren cierto grado de heterogeneidad en la energía de los distintos sitios activos. Ya el mismo Langmuir propuso una isoterma que supone una suma sobre dos o más regiones con distinta energía de interacción. Esta isoterma contiene la relación entre las constantes de velocidad de adsorción y desorción que se identificará, para la k-ésima región, con una constante de equilibrio K_n, relacionada con la energía de interacción y una máxima capacidad de adsorción q_n.

En efecto, si la superficie es energéticamente homogénea, a partir de la expresión para la isoterma de Langmuir, $q = q_m \dfrac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}$ se puede definir la relación $\dfrac{q}{c} = q_{1,m} \dfrac{K}{1 + K \cdot c}$, siendo q/c una medida de la distribución de la especie entre las dos fases, razón por la cual se le suele denominar *coeficiente de distribución* K_d. Por un simple reordenamiento, se obtiene la siguiente ecuación, $\dfrac{q}{c} = K_d = q_{1,m} \cdot K - K \cdot c$. Esta relación lineal entre K_d y c debe ser una prueba de la validez de las hipótesis del modelo de Langmuir. El estudio de los procesos de adsorción muestra que esta linealidad no se cumple, sugiriendo que la validez de la independencia entre los sitios no es correcta.

En la Fig. 6.8 se esquematiza el comportamiento en el que se observa un apartamiento de la linealidad.

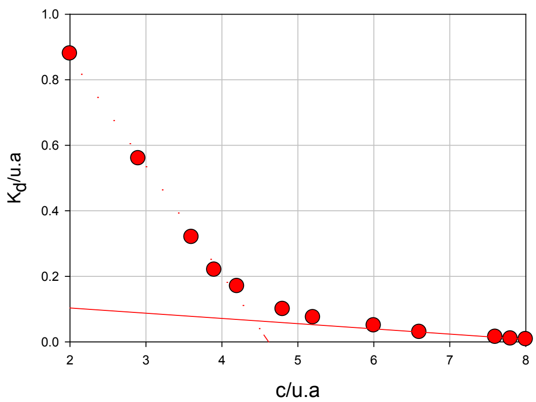


Fig. 6.9: Esquema para observaciones correspondientes al apartamiento de la linealidad entre Kd y c esperable para un comportamiento normal para el modelo de Langmuir. Un ejemplo de esta situación lo constituye la adsorción de fosfato sobre suelos arcillosos (I.C.R Holford, RW.M. Wedderburn, and G.E.G. Mattingly, A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. J. Soil Sci. **25** (1974), 242). La concentración se expresa en unidades arbitrarias (u.a).

El comportamiento esquematizado en la Fig. 6.9 sugiere al menos dos sitios de adsorción diferente, cada una de ellas con un comportamiento previsto por el modelo de Langmuir, como se observa en las dos rectas trazadas a c < 4 u.a y a 5 u.a. Cada región contiene una relación entre las constantes de velocidad de adsorción y desorción que se identificará, para la k-ésima región, con una constante de equilibrio K_n, relacionada con la energía de interacción y una máxima capacidad de adsorción q_n. Este razonamiento puede generalizarse a más sitios. De

esta manera, puede plantearse para la cantidad de sustancia adsorbida q por gramo de adsorbente

$$q = q_{1,m}\frac{K_1 \cdot c}{1+K_1 \cdot c} + q_{2,m}\frac{K_2 \cdot c}{1+K_2 \cdot c} + ... = \sum_{k=1} q_{n,m}\frac{K_n \cdot c}{1+K_n \cdot c} \qquad \text{Ec. 6.8}$$

La isoterma de Langmuir presenta algunas divergencias en sistemas reales. Esto se debe a las diferentes interacciones entre los pares soluto-adsorbente. Cuando el sistema consta de una fase líquida en contacto con el sólido, deben considerarse además las interacciones solvente-soluto, solvente-adsorbente. Además, no todas las superficies son energéticamente homogéneas a nivel microscópicos.

Las superficies son heterogéneas desde distintos puntos de vista, lo que ha llevado a profundizar los fenómenos de adsorción desde niveles microscópicos. Este enfoque es más sencillo cuando se trata la adsorción de gases.

Por su parte, la isoterma de adsorción de Freundlich plantea la existencia de una función de distribución de sitios con distintas energías de adsorción. Esta isoterma, originalmente, fue planteada antes de una mejor interpretación de la distribución energética de los distintos sitios activos. Esta isoterma tiene la forma $\theta = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$. Dependiendo del valor de n, se puede observar que esta isoterma puede reducirse a tramos de la isoterma de Langmuir. Para n=1 y para n→∞, la isoterma de Freundlich se comporta análogamente a la isoterma de Langmuir a la región lineal a bajos grados de cubrimiento o ser constante para altos grados de cubrimiento.

La isoterma de Langmuir da buenos resultados aún en casos donde la superficie presenta heterogeneidad. Por otro lado, la isoterma está limitada a una monocapa, pero esto no necesariamente se observa experimentalmente. La posibilidad de que las moléculas puedan presentar distintas orientaciones relativas a la superficie puede introducir errores en la estimación del área específica. En caso de adsorción en multicapas, se puede recurrir a la isoterma BET.

Desde fines de la década de 1940 se han realizado estudios sistemáticos para desarrollar modelos más rigurosos sin pérdida en la simplicidad que caracterizan a las isotermas ya estudiadas previamente.

Uno de los estudios que se discute frecuentemente en la literatura asociado a su vez con problemas ambientales fue desarrollado por W. Sip (*J. Chem. Phys, 16 (1948), 490-495. y J.Chem. Phys, 18 (1950), 1024-1026.*). Este estudio es la base de la llamada ***isoterma de Langmuir-Freundlich*** y sus distintas modificaciones.

El modelo se sustenta en la isoterma de Langmuir, pero considerando que cualquier isoterma es una suma de un número muy grande de isotermas de este tipo, pero ahora cada una con una energía de adsorción (expresada por ε) comprendida entre ε y ε+dε. Esto permite transformar la suma discreta sobre los distintos sitios propuesta originalmente por Langmuir para expresar la cantidad q de sustancia adsorbida por unidad de masa por la siguiente integral $q = \int_0^\infty g(K)\frac{K \cdot c}{1+K \cdot c}dK$. Esta integral es una función de densidad, que expresará la fracción

de sitios con las energías mencionadas y en consecuencia la fracción de isotermas que cumplen con ese requisito. Cada isoterma tiene un parámetro L que caracteriza la afinidad del adsorbente por el sólido y es una medida de la energía de adsorción. Esta expresión general puede conducir a alguna de las isotermas o modelos de isotermas en función de la forma matemática de g(L). Cuando K·c>1, la integral toma la forma $\int_0^\infty g(K)dK$ y en función del significado asociado a q, esta expresión representará la cantidad máxima de cobertura de la superficie q_m, esto es, $q_m = \int_0^\infty g(K)dK$.

Para que la integral se reduzca a la de Langmuir, con la misma energía o la medida de la afinidad expresada a través de K_m en todos los sitios posibles y el mismo valor de q_m para cada uno de ellos, entonces g(K) debe escribirse en términos de la conocida función de distribución de Dirac, siendo una de sus propiedades $\int_0^\infty f(x)\delta(x-a)dx = f(a)$. De esta manera, si se introduce la función de distribución $q_m \cdot \delta(K - K_m)dL$ para g(K), entonces

$$q = \int_0^\infty q_m \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \delta(K - K_m) \cdot dK = q_m \frac{K_m \cdot c}{1 + K_m \cdot c}$$

Si la función g(K) se expresa como una suma de funciones de distribución de Dirac de la forma $q_{1,m} \cdot \delta(K - K_{1,m})dK + q_{2,m} \cdot \delta(K - K_{2,m})dK + ... = \sum_n q_{n,m} \cdot \delta(K - K_{n,m})dK$, entonces al introducirla en la expresión general se debería verificar la propuesta original de Langmuir, es decir, $q = \int_0^\infty q_{n,m} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \delta(K - K_n)dK = \sum_n q_{n,m} \frac{K_n \cdot c}{1 + K_n \cdot c}$.

6.5.1 Isoterma de Sips

La isoterma de adsorción de Freundlich admite g(K) a la función de distribución normal logarítmica o lognormal en la variable aleatoria lnK. Esta función de la distribución log-normal está asociada a una variable aleatoria x que tiene la siguiente estructura matemática: $f(x) = \frac{1}{x \cdot \sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2 \cdot \sigma^2} \right)$. El análisis bajo esta consideración conduce a la *isoterma de Langmuir-Freundlich*, la cual toma la forma $q = q_m \frac{(K \cdot c)^\alpha}{1 + (K \cdot c)^\alpha}$. En esta ecuación, el exponente α es la medida del grado de heterogeneidad energética de la superficie y sus

valores oscilan entre $0 < \alpha < 1$. Cuando $\alpha=1$, esta isoterma se reduce a la de Langmuir. Por el otro lado, cuando $(K\cdot c)^{\alpha} < 1$, la isoterma se reduce a la de Freundlch, con $q=A.c^{\alpha}$.

De hecho, en la forma sencilla de la isoterma de Freundlich, la cantidad de sustancia adsorbida debe crecer con la concentración o con la presión. Sin embargo, esto no es posible, ya que existe un límite para la cual la superficie se satura, y en ese límite la fracción de sitios activos tiende a la unidad y la cantidad de sustancia adsorbida al valor q_m. En 1948, Robert Sips propone que la ecuación ya escrita $q = q_m \frac{(K\cdot c)^{\alpha}}{1+(K\cdot c)^{\alpha}}$ representa de manera más conveniente a la isoterma de Frundlich (Fuente: R. Sips, On the Structure of a Catalyst Surface. The Journal of Chemical Physics, 16 (1948), 490-495) en los límites de concentración o para bajos valores del parámetro de interacción K. Esta expresión se conoce también como *ecuación de Sips*.

En la expresión de la isoterma de Langmuir-Freundlich puede incorporarse el efecto del pH. Esta isoterma ofrece la flexibilidad de un modelo empírico con las bases de la isoterma de Langmuir. La misma se emplea frecuentemente para modelar las interacciones entre metales y ácidos húmicos y para analizar la distribución de las energías de adsorción de compuestos orgánicos sobre distintos tipos de carbones.

Definamos la variable, que supondremos aleatoria, $\beta=\ln K$. Esto se justifica parcialmente considerando que, si K es una constante de equilibrio, entonces $\Delta G^{\varnothing}=-RT\ln K$. Si la superficie no es homogénea desde el punto de vista energético, y estos sitios tienen las características de tener una distribución de valores K de naturaleza aleatoria. Luego, la isoterma de Langmuir se puede escribir como $q = q_m \frac{K\cdot c}{1+K\cdot c} = q_m \frac{e^{\beta}\cdot c}{1+e^{\beta}\cdot c}$.

La función de distribución normal de la magnitud aleatoria k, debe tomar la forma

$$f(\beta,\mu_k,\sigma_k^2) = \frac{1}{\sigma_k\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{(\beta-\mu_k)^2}{2\sigma_k^2}\right] \qquad \text{Ec. 6.9}$$

En esta distribución, μ el valor verdadero (cuyo estimador estadístico es el valor medio) y σ es la desviación estándar de la variable aleatoria β.

En consecuencia, la isoterma log-normal ya mencionada es una suma de isotermas de Langmuir con un peso estadístico dado por la función de distribución de probabilidades en el lnK.

$$q = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{q_m\cdot e^{\beta}c}{1+e^{\beta}c} f(\beta,\mu_k,\sigma_k^2)\, d\beta = \frac{1}{\sigma_k\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{q_m\cdot e^{\beta}c}{1+e^{\beta}c}\exp\left[-\frac{(\beta-\mu_k)^2}{2\sigma_k^2}\right] d\beta$$

Introduciendo la variable adimensional $z = \dfrac{(\beta - \mu_k)}{\sigma_k}$, la integral puede reescribirse de la siguiente forma $\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \dfrac{\mathrm{q_m} \cdot \mathrm{e}^{\mu_k + z\sigma_k} \cdot c}{1 + \mathrm{e}^{\mu_k + z\sigma_k} \cdot c} \exp\left[-\dfrac{z^2}{2}\right] dz$.

El término $\mathrm{e}^{\mu_k + z\sigma_k} = \mathrm{e}^{\mu_k} \cdot \mathrm{e}^{z\sigma_k} = \overline{K}_L \cdot \mathrm{e}^{z\sigma_k}$, donde $\overline{K}_L$ es el valor medio de las distintas constantes de afinidad asociadas a las distintas isotermas de Langmuir. De esta manera,

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{q_m} \cdot \overline{K}_{L} \cdot \mathrm{e}^{z\sigma_k} \cdot c}{1 + \overline{K}_{L} \cdot \mathrm{e}^{z\sigma_k} \cdot c} \exp\left[-\frac{z^2}{2}\right] dz$$

Esta isoterma tiene tres parámetros, el valor promedio de la constante de interacción, $\overline{K}_L$, la desviación estándar del $\ln \overline{K}_L$, σ_k y la capacidad máxima de adsorción por unidad de masa del adsorbente, q_m.

Esta integral tiene la forma general $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} f(x).e^{-x^2} dx$, la que puede aproximarse mediante la siguiente suma de términos $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} f(x).e^{-x^2} dx \cong \sum_{n=1} w_n f(x_n)$, donde w_n es un factor de peso estadístico y x_n son raíces de los polinomios de Hermite de orden n. La solución final para la cantidad de sustancia adsorbida está dada por la ecuación (isoterma de Sips)

$$q = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{q_m} \cdot \overline{K}_{L} \cdot \mathrm{e}^{z\sigma_k} \cdot c}{1 + \overline{K}_{L} \cdot \mathrm{e}^{z\sigma_k} \cdot c} \exp\left[-\frac{z^2}{2}\right] dz \cong \frac{q_m}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{n} w_n \cdot \frac{\mathrm{q_m} \cdot \overline{K}_{L} \cdot \mathrm{e}^{\sqrt{2} \cdot \sigma_n x_n} \cdot c}{1 + \overline{K}_{L} \cdot \mathrm{e}^{\sqrt{2} \cdot \sigma_n x_n} \cdot c}$$

Esta suma se resuelve numéricamente.

6.5.2 Isoterma de Redlich-Peterson

Esta isoterma, propuesta en 1959 por los investigadores O. Redlich y D.L. Peterson (A Useful Adsorption Isotherm, The Journal of Physical Chemistry **63** (1959), 1024-1024) tiende a corregir algunas imprecisiones en las isotermas de Langmuir y Frundlich cuando se estudian distintos sistemas. Esta isoterma toma la forma $q_e = q_m \dfrac{K_{RP} c_e}{1 + (K_{RP} c_e)^{\alpha}}$, donde K_{RP} y α son los parámetros de esta isoterma, que juegan un papel similar a los presentes en la isoterma de Sips o de Langmuir-Freundlich. El parámetro α será una medida de la heterogeneidad de la superficie y sus valores se hallan entre 0 y 1.

La isoterma puede llevarse a la siguiente forma lineal. $\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP} \cdot q_m} + \frac{c_e^{\alpha}}{q_m}$. Si se conoce el parámetro α, representando c_e/q_e vs c_e^{α}, debería obtenerse una recta de la cual pueden obtenerse q_m y K_{RP}. Sin embargo, es posible un análisis con variables adimensionales. Para ello se elige un valor de referencia c_{ref} y q_{ref}, que pueden ser los valores de mayor valor para la concentración de equilibrio. Para estos valores se cumple $\frac{c_{ref}}{q_{ref}} = \frac{1}{K_{RP} \cdot q_m} + \frac{c_{ref}^{\alpha}}{q_m}$. Si se construye el cociente q_e/q_{ref}, tomando la ecuación que describe la isoterma de Redlich-Peterson y reordenando se obtiene $\frac{q_e}{q_{ref}} = \frac{c_e}{c_{ref}} \frac{\frac{1}{K_{RP} c_{ref}^{\alpha}} + 1}{\frac{1}{K_{RP} c_{ref}^{\alpha}} + \left(\frac{c_e}{c_{ref}}\right)^{\alpha}}$.

En la Fig. 6.10 se muestran resultados de adsorción de propano sobre carbón activado a 10°C. Si α=1, esta expresión se reduce a la isoterma de Langmuir. En este diagrama se comparan los resultados obtenidos con las isotermas de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson. Como puede observarse la isoterma de Redlich-Peterson reproduce adecuadamente el comportamiento experimental.

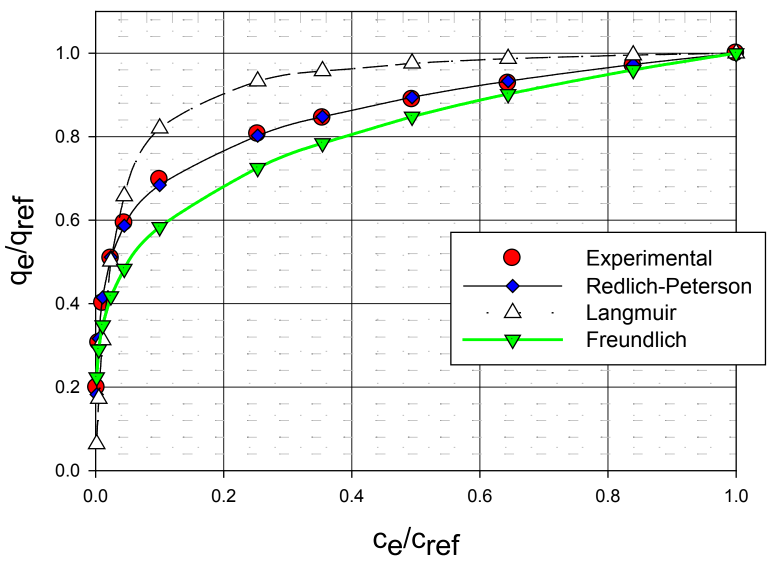


Fig. 6.10: Comparación normalizada de las isotermas de Langmuir (△), Freundlich (▽) y de Redlich-Peterson (●). Los datos experimentales corresponden a la adsorción de propano sobre carbón activado (●). Fuente de la información experimental: D.D. Do, Adsorption Analysis: Equilibrium and kinetics, Imperial College Press, 1998).

A partir de la expresión ya analizada, $\frac{q_e}{q_{ref}} = \frac{c_e}{c_{ref}} \frac{\frac{1}{K_{RP} c_{ref}^{\alpha}} + 1}{\frac{1}{K_{RP} c_{ref}^{\alpha}} + \left(\frac{c_e}{c_{ref}} \right)^{\alpha}}$, se puede construir una ecuación equivalente $\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_{ref}}{q_{ref}} \frac{\frac{1}{K_{RP} c_{ref}^{\alpha}}}{\frac{1}{K_{RP} c_{ref}^{\alpha}} + 1} + \frac{c_{ref}}{q_{ref}} \frac{1}{\frac{1}{K_{RP} c_{ref}^{\alpha}} + 1} \left(\frac{c_e}{c_{ref}} \right)^{\alpha} = a + b \cdot \left(\frac{c_e}{c_{ref}} \right)^{\alpha}$, que permite comparar el comportamiento esperable para la isoterma de Redlich-Peterson con la isoterma de Langmuir (α=1). En la Fig. 6.11 se muestran los resultados experimentales con los correspondientes a los ajustes basados en estas isotermas. Las regresiones obtenidas son las siguientes

Redlich-Peterson: $\frac{c_e}{q_e} = 0{,}092 + 22{,}21 \times \left(\frac{c_e}{c_{ref}} \right)^{0{,}8465}$

Langmuir : $\frac{c_e}{q_e} = 0{,}7070 + 22{,}3366 \times \left(\frac{c_e}{c_{ref}} \right) \quad r^2 = 0{,}9999$

La bondad de estas regresiones visualiza que la isoterma de Redlich-Peterson es la que mejor describe el comportamiento experimental.

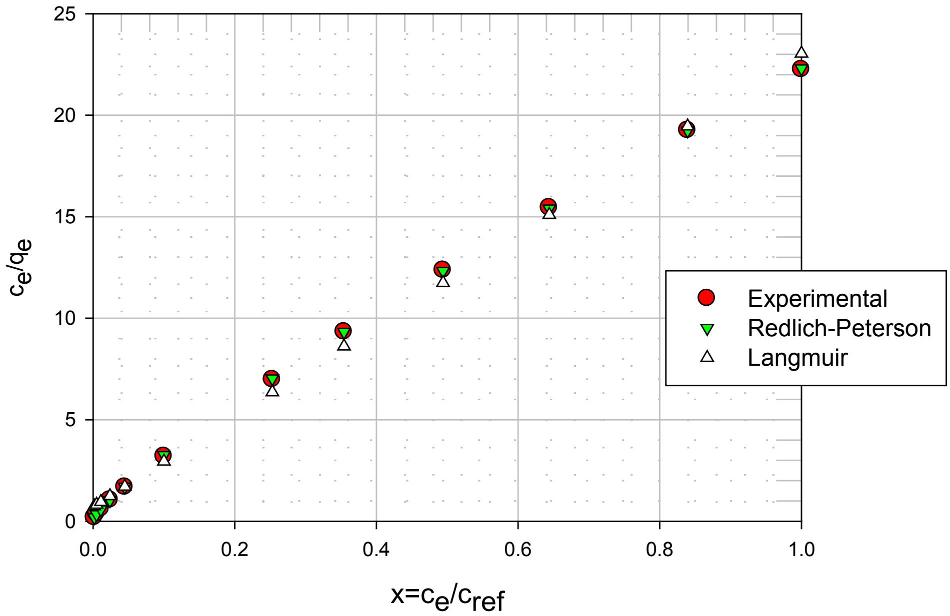


Fig. 6.11: Comportamiento normalizados comparando las isotermas de Langmuir y la de Redlich-Peterson.

Otro procedimiento para comparar la calidad de los ajustes con estos modelos de isotermas es el que se esquematiza en la Fig. 6.12, donde se muestra la dependencia de $\frac{c_e}{q_e}$ sobre la base del modelo de Redlich-Peterson y la isoterma de Langmuir como una función de la $\frac{c_e}{q_e}$. experimental. Para la isoterma de Redlich-Peterson (RP) se obtiene $\left(\frac{c_e}{q_e}\right)_{RP} = 1{,}721\times10^{-4} + 0{,}99998\left(\frac{c_e}{q_e}\right)_{\exp}$ con un coeficiente de correlación r^2=0,99998.

Por otro lado, el ajuste basado en la isoterma de Langmuir (L) conduce a una dependencia cuadrática, ya que $\left(\frac{c_e}{q_e}\right)_{L} = 0{,}4688 + 0{,}7718\times\left(\frac{c_e}{q_e}\right)_{\exp} + 0{,}0110\times\left(\frac{c_e}{q_e}\right)_{\exp}^2$ con un coeficiente de correlación r^2=0,99992.

El ajuste contrastando los modelos contra las magnitudes experimentales justifican la afirmación que la mejor capacidad la presenta la isoterma de Redlich-Peterson para describir los comportamientos observados en comparación con la de isoterma de Langmuir.

En resumen, la isoterma de Redlich-Peterson es una combinación de los modelos de Freundlich y de Langmuir. El modelo de Redlich-Peterson se corresponde a un proceso de adsorción en una monocapa no ideal.

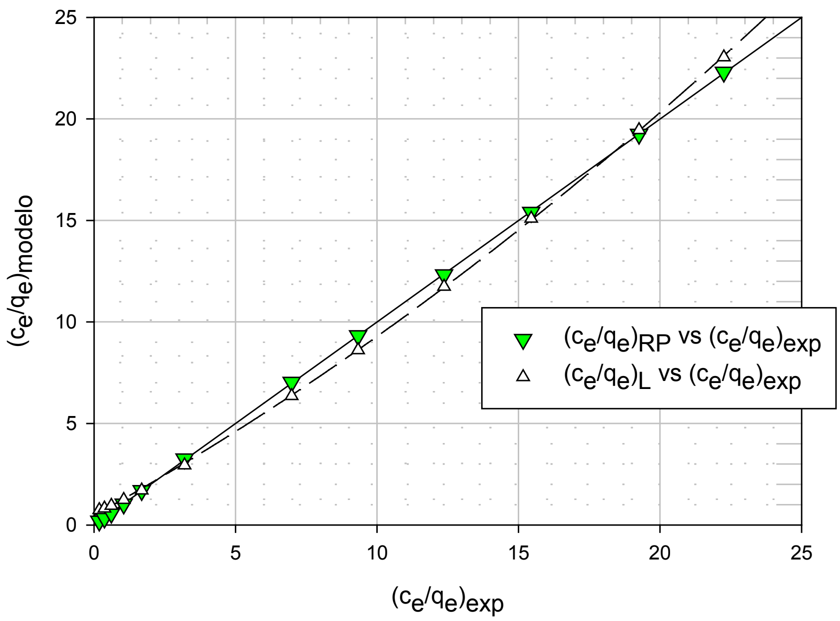


Fig. 6.12: Comparación de la relación c_e/q_e experimental versus la que predicha sobre la base de las isotermas de Langmuir (L) y de Redlich-Peterson (RP). La información experimental es la que se muestra en la Fig. 6.16.

Los modelos descriptos previamente deben ser elegidos para describir el comportamiento observado con el mayor grado de exactitud. El tratamiento de estos datos requerirá de la

estimación de un conjunto de parámetros que son esenciales para la comprensión de los fenómenos de interacción adsorbente-adsorbato. Por este motivo, siempre existe un proceso de prueba y error para elegir la mejor isoterma que ajuste los resultados experimentales de un determinado tipo de estudio.

6.6 Exceso superficial e isoterma de Gibbs

Las propiedades de una superficie, como la tensión interfacial, dependen de distintos factores, como la temperatura, la naturaleza de las fases involucradas, la concentración de los componentes presentes, etc.

Una idea desarrollada por Gibbs plantea la posibilidad de considerar la interfase como una región de espesor σ y dividirla mediante un plano con ciertas propiedades alrededor de las concentraciones de las especies presentes. Esta región se esquematiza en la Fig. 6.13.

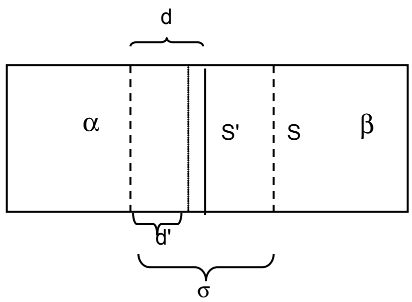


Fig. 6.13; Esquema de una interfase de espesor σ entre las regiones α y β. En esta región, se considera quela concentración de una especie varía entre las fases.

La naturaleza de la región interfacial definirá la concentración de una especie, el perfil de concentración y el posible exceso superficial.

En el caso de una interfase sólida-líquida, considerando que el sólido no se disuelve ni el líquido se *absorbe* en su interior, presentará un perfil de concentración que decrece desde el sólido hasta la fase líquida, donde alcanzará el valor que le corresponde en esa fase.

El método desarrollado por Gibbs es ampliamente empleado por su capacidad para ajustar los datos experimentales, aunque sujeto a numerosas observaciones como lo son las isotermas de Langmuir, BET y/o Freundlich ya analizadas.

La concentración por unidad de superficie de una especie C_k varía en esta región interfacial. Sean C_k^{α} y C_k^{β} las *concentraciones por unidad de superficie* de esta especie en cada fase. Si x es la distancia desde un plano imaginario que limita la región α con la interfase, entonces, en ausencia de efectos adicionales $C_k(d) = d. C_k^{\alpha} + (a-d).C_k^{\beta}$. Sin embargo, si en la interfase existe acumulación (exceso) o deficiencia en la concentración por unidad de superficie (Γ_k^{σ}), entonces $C_k(d) = d \cdot C_k^{\alpha} + (a-d) \cdot C_k^{\beta} + \Gamma_k^{\sigma}$. El término Γ_i^{σ}, expresa el exceso superficial en la k-ésima especie.

El exceso superficial será positivo si el componente está en una concentración superficial mayor que la que le correspondería si este efecto no existiese. Esta magnitud también puede ser negativa.

Es posible obtener una expresión que permita calcular el exceso superficial a partir de medidas experimentales.

Si en la región considerada existe un cambio reversible, entonces el aumento de energía interna dU se expresará como $dU = dU^{\alpha} + dU^{\beta} + dU^{\sigma}$. En las regiones α y β debe cumplirse la relación termodinámica $dU^{r} = T \cdot dS^{r} + \sum_{r} \mu_k^r dn_k^r - pdV^{r} \quad con \quad r = \alpha, \beta$.

Pero en la región interfacial, $dU^{\sigma} = T \cdot dS^{\sigma} + \sum_{k} \mu_k^{\sigma} dn_k^{\sigma} + \gamma \cdot dA$, donde el término $\gamma \cdot dA$ corresponde a la contribución de la energía interna superficial a la energía interna U. Esta ecuación puede integrarse considerando con $n_1^{\sigma} : n_2^{\sigma} : n_3^{\sigma} : n_4^{\sigma} : n_k^{\sigma} = cte \quad entre \quad 0 \; y \; n_k^{\sigma}$. El resultado de este proceso es $U^{\sigma} = T \cdot S^{\sigma} + \sum_{k} \mu_k^{\sigma} \cdot n_k^{\sigma} + \gamma \cdot A$.

Si se diferencia U^{α}, se obtiene una ecuación que puede compararse con la de partida. Habrá términos que podrán identificarse en la original y otros que no. Estos términos han sido agrupados y separados por paréntesis. La suma indicada en el segundo paréntesis debe valer cero: $dU^{\sigma} = \left[T \cdot dS^{\sigma} + \sum_{k} \mu_k^{\sigma} \cdot dn_k^{\sigma} + \gamma \cdot dA \right] + \left[S^{\sigma} \cdot dT + \sum_{k} \cdot n_k^{\sigma} \cdot d\mu_k^{\sigma} + A \cdot d\gamma \right]$. Luego, $S^{\sigma} \cdot dT + \sum_{k} \cdot n_k^{\sigma} \cdot d\mu_k^{\sigma} + A \cdot d\gamma = 0$.

A temperatura constante, $\sum_{k} \cdot n_k^{\sigma} \cdot d\mu_k^{\sigma} + A \cdot d\gamma = 0$. Reordenando y despejando dγ, $-d\gamma = \sum_{k} \cdot \frac{n_k^{\sigma}}{A} \cdot d\mu_k^{\sigma}$. La relación $\frac{n_k^{\sigma}}{A}$ es el exceso superficial Γ_k^{σ}, que indicará la concentración por unidad de superficie de la k-ésima especie en la interfase.

Para un sistema de dos componentes, $-d\gamma = \Gamma_1^{\sigma} \cdot d\mu_1^{\sigma} + \Gamma_2^{\sigma} \cdot d\mu_2^{\sigma}$.

Los excesos superficiales se evalúan a partir de una imposición arbitraria sobre la superficie que divide ambas regiones. La suposición que se realiza es considerar que el exceso superficial del componente 1 es nulo. Esto implica que el número de moléculas por unidad de superficie del componente 1 (solvente para la convención estándar) a un lado de la superficie divisoria es igual al número de moléculas al otro lado. Luego, el exceso superficial del segundo componente se define relativo al primero. Llamando Γ_2^1 a este exceso, entonces se obtiene la expresión sencilla $\Gamma_2^1 = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_{T,p,A,n_1}$. Si la distribución de moléculas de la especie 2 en la interfase entre α y β va acompañado con un aumento en su concentración superficial, entonces la tensión superficial de la solución debe ser menor que la del líquido 1 frente al aumento de la

concentración del componente 2. La situación contraria se presenta cuando $\Gamma_2^1 < 0$. La primera condición, $\Gamma_2^1 > 0$, se observa en los fenómenos de adsorción de compuestos orgánicos, mientras que la segunda en soluciones salinas.

La ecuación propuesta requiere que el número de moléculas por unidad de volumen del solvente en la solución sea el mismo que su número por unidad de superficie.

El tratamiento de Gibbs facilita el manejo matemático de la información y no implica que el exceso superficial de la k-ésima especie esté ubicada en la superficie divisoria.

El exceso superficial puede escribirse en términos de la actividad del componente 2, recordando que $d\mu_2 = RT \cdot d\ln a_2$. Luego $\Gamma_2^1 = -RT \cdot \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2}\right)_{T,p,A,n_1}$. Esta es la expresión matemática de la *isoterma de Gibbs*. Una expresión aproximada consiste en aproximar a la unidad el factor de actividad de la especie 2. De esta manera

$$\Gamma_2^1 \approx -RT \cdot \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_2}\right)_{T,p,A,n_1} \qquad \text{Ec. 6.10}$$

Las medidas del exceso superficial se han realizado frecuentemente en soluciones con líquidos orgánicos. Esto no es un inconveniente para evaluar o estimar los excesos superficiales. En el caso de líquidos, es posible realizar estas determinaciones a partir de las medidas de tensión superficial de soluciones de concentraciones conocidas en el componente 2.

Un ejemplo típico de aplicación de la isoterma de Gibbs se basa en las mediciones realizadas en el sistema n-butanol-agua (W. Harkins and R. Wampler. “The Activity Coefficients and the Adsorption of Organic Solutes. I. Normal Butyl Alcohol in Aqueous Solution by the Freezing Point Method,” JACS **53** (1931) 850)

En la Tabla 6.6 se listan valores experimentales reportados en la literatura de tensión superficial de soluciones acuosas de n-butanol en agua. Frente al agregado del n-butanol en agua, la tensión superficial a 25 °C desciende desde 72,8 dinas·cm^{-1} hasta aproximadamente 29,87 dinas·cm^{-1}.

Tabla 6.6: Tensión superficial de soluciones de n-butanol en agua a 25°C y 1 atm.

molalidad (m)	actividad (a_2)	γ/mN.m^{-1}	molalidad (m)	actividad (a_2)	γ/mN.m^{-1}
0,00329	0,00328	72,80	0,1050	0,09892	56,31
0,00658	0,00654	72,26	0,2110	0,19277	48,08
0,01320	0,01304	70,80	0,4330	0,37961	38,87
0,0264	0,02581	68,00	0,85408*	0,71189	29,87
0,0536	0,05184	63,14	* concentración de saturación		

En Fig. 6.14 se muestran gráficos con los comportamientos de la tensión superficial como función del log de la actividad (a) y el exceso superficial (b), de la cual puede evaluarse el exceso superficial a la concentración de saturación del n-butanol en agua. El valor calculado empleando esta información es $\Gamma \approx 6{,}3\times10^{-6}\ moles\times m^{-2}$

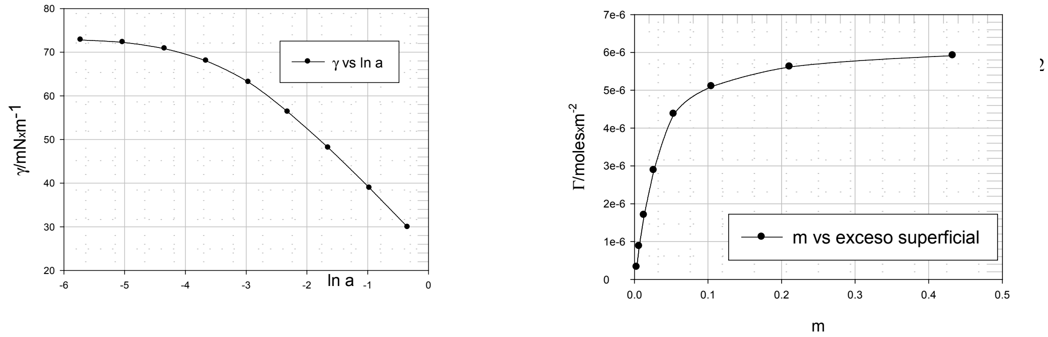


Fig. 6.14: Comportamiento de la tensión superficial en el sistema n-butanol/agua y del exceso superficial calculado a partir de la Ec. 6.10

La inversa del exceso superficial evaluada en la concentración de saturación permite estimar la sección transversal de la molécula de n-butanol, considerando que antes de formarse la segunda fase líquida, estas moléculas se acomodan perpendicularmente a la interfase con empaquetamiento compacto (Fig. 6.15).

Luego, si se asimila la molécula como cilindros de sección transversal, πd^2, este valor se obtiene según la expresión $\pi\cdot d^2 = \dfrac{1}{N_0\cdot\Gamma} \approx \dfrac{1}{6{,}023\times10^{23}\cdot 6{,}3\times10^{-6}} = 26{,}3\times10^{-19}\ m^2$.

El ejemplo presentado corresponde a la medida del exceso superficial en una interfase líquido-vapor hasta la saturación. También se han hecho en interfases líquido-líquido, y aún sólido-líquido. Estas determinaciones son bastante difíciles de llevar adelante. Sin embargo, esto no es un impedimento para determinar excesos superficiales a partir de la aplicación de la isoterma de Gibbs.

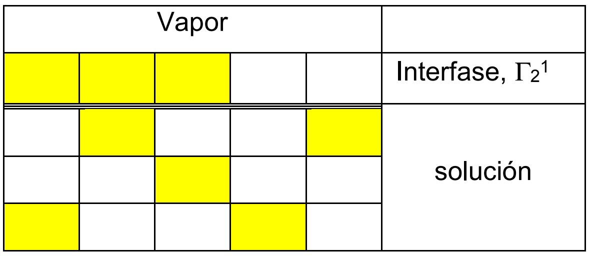


Fig. 6.15: Distribución estadística de moléculas de soluto en la interfase. Adaptado de Carolina Bermúdez-Salguero and Jesús Gracía-Fadrique, Gibbs Excess and the Calculation of the Absolute Surface Composition of Liquid Binary Mixtures, J. Phys. Chem. B 2015, 119, 5598–5608. Las regiones amarillas corresponden al soluto.

En el caso de sólidos, la determinación de la tensión superficial es difícil sino imposible. Sin embargo, la determinación de la cantidad de sustancia adsorbida es de interés básico pues permite una mayor compresión de la manera en la que las moléculas se adsorben en la

interfase, y cómo este proceso afecta las características de la interfase y su interacción con el entorno.

La medida del exceso superficial experimental en la interfase sólido-líquida por una vía distinta a la que se aplicó previamente, permite conocer el comportamiento de la tensión superficial de esa interfase.

Este conocimiento básico tiene aplicaciones tecnológicas en distintos campos, como ser en técnicas de recuperación de petróleo crudo, tratamiento de aguas, etc.

En el caso de agua, la presencia de un líquido como el octano, de manera similar al n-butanol, la tensión superficial se reduce a 52 dinas.cm^{-1}. Esto efecto, está estrechamente relacionado con las débiles fuerzas de dispersión. La disolución de n-octanol, una molécula de mayor polaridad que el octano se traduce en una disminución de la tensión superficial, hasta un valor del orden de 8,5 dinas.cm^{-1}. Estos ejemplos reflejan como las modificaciones en la naturaleza de la sustancia se traduce en una importante disminución de la tensión superficial. Este es el efecto de los agentes tensoactivos o surfactantes, que reducen la energía libre superficial.

6.7 Adsorción en suelos

Todos los casos indicados previamente corresponden a sistemas muy bien definidos, tanto en la naturaleza del adsorbato como en la del absorbente.

Sin embargo, *los suelos* son, como ya hemos descrito previamente, *sistemas complejos*, por lo que la adsorción de una sustancia por una superficie sólida no es un proceso o una reacción simple. Esto determina que el fenómeno de adsorción en suelos sea un proceso de mayor complejidad que los descritos.

La presencia de agua adsorbida, y la de varios adsorbatos compitiendo por un sitio activo como así también el desplazamiento de las moléculas de agua de la superficie, habla de la complejidad de estos procesos en suelos.

Por este motivo, se plantea la posibilidad de que las isotermas de Langmuir y la de Freundlich no sean completamente adecuadas para aplicar a sistemas complejos.

6.8 Sorción de distintos contaminantes emergentes de interés ambiental

En los últimos años ha crecido la emisión de contaminantes emergentes de uso amplio en las actividades humanas y de impacto ambiental no totalmente investigados acumulándose en el ambiente alcanzando distintos compartimientos. Entre ellos se incluyen, además de los plaguicidas y productos farmacéuticos ya mencionados, hormonas, productos de higiene o cuidado personal, productos veterinarios, etc. Muchos de estos son refractarios para su tratamiento en plantas de agua, por lo que no se remueven de las aguas de desecho,

quedando en condiciones de alcanzar aguas superficiales, experimentar procesos de adsorción, entre otros, y eventualmente llegar a las aguas subterráneas aptas para el consumo. Además, su persistencia en ambientes acuáticos hace de dichos contaminantes emergentes, agentes potenciales y de riesgo para la vida acuática, incluyendo para los fármacos de uso humano, por ejemplo, mecanismos que conducen al aumento de la resistencia bacteriana, con el consecuente riesgo para la salud humana. Algunos fármacos, como el antiinflamatorio diclofenac o el ibuprofeno, pueden ser detectados en aguas residuales de origen urbano, plantas de tratamientos de aguas, aguas superficiales, ríos, etc. Otros, como el antibiótico ciprofloxacina se observa también en aguas a ser sometidas en plantas de tratamiento, efluentes hospitalarios, etc.

Se ha señalado que los fármacos polares pueden ser detectados en aguas subterráneas a diferencias de los no polares. Sin embargo, la baja concentración ($ng{\cdot}L^{-1}$) en el ambiente no solo dificulta los aspectos analíticos para su detección, sino que constituye en desafío para los tratamientos de agua y aguas residuales. La producción mundial, del orden de varias toneladas por fármaco se traduce a su incorporación constante, y además los fármacos son diseñados para actuar durante muchas horas en los organismos, lo que conduce a que sean incorporados al ambiente sin demasiada modificación en su estructura y actividad biológica. El consumo per cápita y por año de algunos fármacos varía en las distintas regiones, pero algunas ejemplos pueden ilustrar el volumen de estos compuestos de uso frecuente en la salud humana, como la amoxilina, que oscila entre 1,5 a 6,5 g, la carbamazepina, recetado como anticonvulsivo y estabilizador de ánimo se consume entre 0,5 y 1 g, la metformina para el tratamiento de la diabetes se receta entre 6 y 12 g, el paracetamol, empleado como analgésico y antipirético se receta entre 6 y 50 g, etc. (B. Silva, F. Costa, I. C. Neves & T. Tavares, Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater, Springer, 2015).

Los procesos de adsorción y su cinética se han constituido en una herramienta adecuada para el tratamiento de efluentes en plantas.

Los compuestos de uso veterinario son ampliamente aplicados para la protección frente a distintos tipos de enfermedades de animales caseros y de campo. Un volumen importante de los productos veterinarios de uso frecuente, son agentes antimicrobianos. Los residuos de estos productos en general, han sido hallados en suelos dedicados a la agricultura, en aguas subterráneas y superficiales. Una parte considerable de los principios activos empleados en el tratamiento de los animales son eliminados como metabolitos activos a través de la orina y las heces. Los procesos de adsorción en los suelos constituyen un mecanismo de incorporación (o permanencia) en el ambiente. La interacción de este tipo de compuestos a las partículas del suelo se puede caracterizar por la medida de la concentración de la sustancia en suelos y la correspondiente en la fase acuosa. La adsorción afecta el transporte de los distintos tipos de compuestos. Aquellas sustancias que se adsorban fuertemente no estarán fácilmente accesibles para la actividad biológica y su biodegradación.

La capacidad de adsorción de estas sustancias dependerá de su origen, la superficie específica medida por la isoterma de BET, propiedades superficiales, tipo de soluto, porosidad, propiedades químicas, como el carácter ácido o básico, naturaleza de las interacciones, etc.

Las propiedades de adsorción del carbón activado son atractivas para su empleo en plantas de tratamiento para la remoción de este tipo de contaminantes emergentes. La calidad y eficiencia del carbón activado depende del origen o la biomasa precursora empleada para su preparación. Esto incluye los nanotubos de carbono (descriptos en el Capítulo 10) intensivamente investigado desde distintos ángulos, así como los carbonos grafíticos. Los nanotubos de carbón presentan una importante capacidad de adsorción para algunos fármacos, mientras que los carbonos grafíticos al poseer una baja porosidad son de baja eficiencia. La alta capacidad de adsorción de carbones activados está asociada a la naturaleza porosa y a la estructura desorganizada de los poros. Por razones de costo, los carbonos activados mesoporosos son más adecuados para la remoción de fármacos de las aguas.

CAPÍTULO 7
Transferencia entre compartimientos ambientales

7.1 Introducción

En capítulos previos se estudiaron distintos aspectos químicos y fisicoquímicos asociados con distintos aspectos ambientales.

Un gran número de contaminantes orgánicos persistentes son compuestos semivolátiles. Como tales, pueden experimentar intercambios entre partículas dispersas en la atmósfera, en suelos y en la vegetación.

Entre estos compuestos se incluyen plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), bifenilos clorodados, naftalenos y difenzofuranos policlorados, dibenzo-p-dioxinas, etc.

Los dibenzo-p-dioxinas policlorados y dibenzofuranos se producen como subproductos durante distintos procesos de combustión de origen industrial, quema de madera, de cubiertas de caucho y de desechos domiciliarios.

En la Fig. 7.1 se esquematizan algunos de los distintos tipos de compuestos.

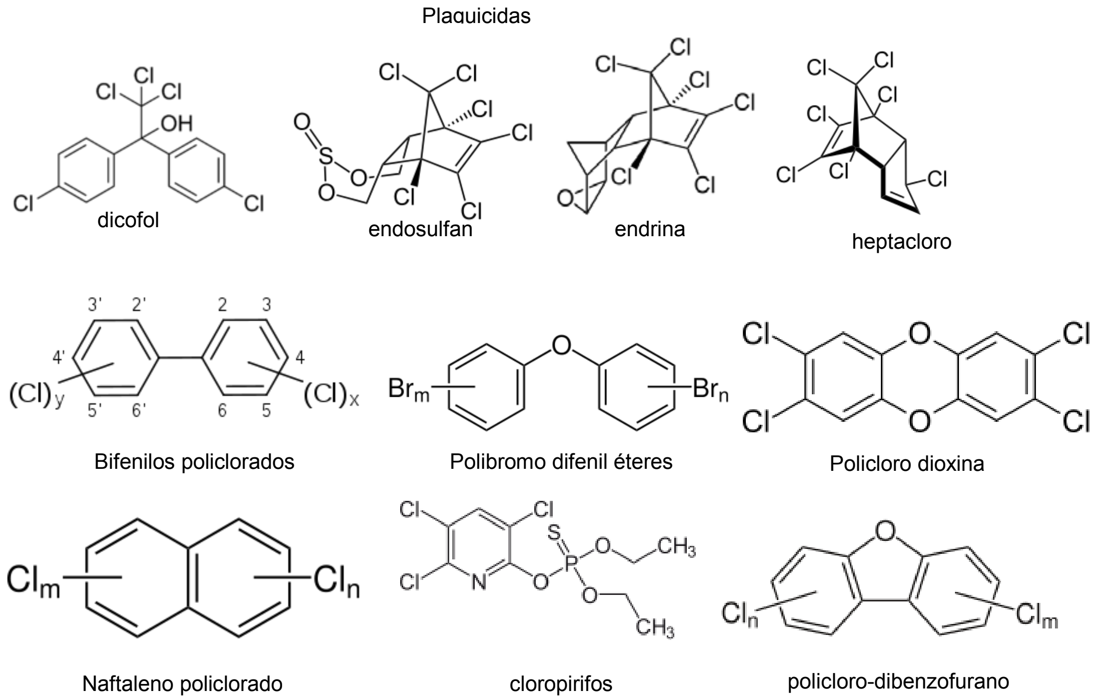


Fig. 7.1: Ejemplos de contaminantes persistentes semivolátiles

La distribución de estos contaminantes persistentes semivolátiles entre las fases gasesosa y las partículas presentes en la atmósfera controla los mecanismos de introducción en cuerpos de agua y sobre la vegetación.

Por este motivo, un tema de mucho interés es el conocimiento del destino y/o transferencia de contaminantes entre los distintos compartimientos ambientales por ser relevantes para su monitoreo control, estimación del tiempo de vida media en el ambiente y eventual eliminación.

En la Fig. 7.1 se puede observar la interacción de los distintos comportamientos ambientales y de posibles procesos de intercambio entre ellos.

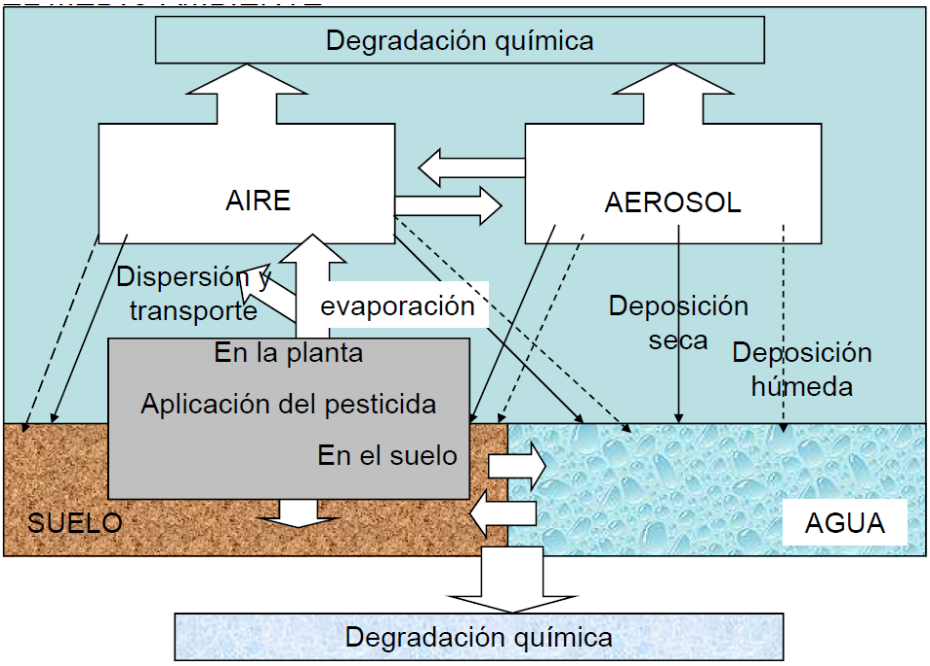


Fig. 7.1: Interacciones potenciales entre distintos comportamientos ambientales

La transferencia entre agua, suelo, aire, aerosol, biota requiere del conocimiento de una serie de relaciones, lo más sencillas posibles entre variables fisicoquímicas para generar constantes de reparto de una sustancia entre estos compartimientos.

Entre estos compartimientos, la transferencia de especies químicas (contaminantes o no), se puede expresar en términos de un grupo relevante de constantes de intercambio. Estas pueden expresarse en función de las actividades de cada especie entre distintas fases, tal como se muestra en la Fig. 7.2.

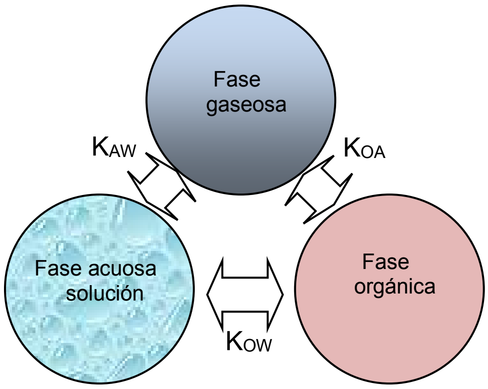


Fig. 7.2: Parámetros relacionados con los posibles intercambios entre compartimientos

Estas constantes se listan a continuación

- ✓ K_{AW}: constante de reparto aire (A)-agua (W). El símbolo W proviene de *water* por agua.
- ✓ K_{OW}: constante de reparto octanol (O)-agua (W).
- ✓ K_{OA}: constante de reparto octanol (O)-aire (A).
- ✓ Kp: coeficiente de reparto aire/aerosol

En estos parámetros jugaran un papel importante propiedades tales como la presión p* de líquidos, la constante de Henry (H o K_H) y la solubilidad S en agua.

Si la constante de Henry se expresa como K_H en unidades de Pa.m^3.mol^{-1}, entonces la relación entre la solubilidad de un gas y la presión de vapor puede escribirse a través de una relación sencilla que las vincula $p = K_H \times S$. No es la única forma de escribir esta ley.

El estudio de la interacción entre partículas/aerosoles y especies presentes en fase gaseosa, como podrían ser distintos compuestos orgánicos semivolátiles, hidrocarburos aromáticos policíclicos, plaguicidas, etc., pueden encararse mediante distintos modelos. Entre los más frecuentes se cuentan entre otros,

- Modelo de adsorción desarrollados por C. Junge y Pankow entre 1970 y 1980.
- Modelo de absorción, presentado por Pankow en 1994
- Modelo de absorción para K_{OA} desarrollado entre 1997 y 1998

Estos modelos serán tratados en las secciones siguientes.

7.2 Aspectos termodinámicos básicos

Dada una sustancia k-ésima presente en un compartimiento se caracterizará por su potencial químico μ_k, actividad a_k y un factor de actividad γ_k. Si la sustancia puede evolucionar en el tiempo para alcanzar otros comportamientos, siempre lo hará en la dirección donde su potencial químico sea menor, y se alcanzará el equilibrio termodinámico cuando ambos potenciales químicos sean iguales. Esta es la base para el tratamiento de fases en equilibrio.

Si el sistema cuenta con distintas fases en equilibrio, digamos, α,β,…,σ, la condición general de equilibrio para una especie distribuida entre estas fases será $\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta} = ... = \mu_k^{\sigma}$. En cada fase, este potencial químico, a temperatura y presión constante, estará definido por su actividad, que puede escribirse en términos de la concentración y el factor de actividad que se puede calcular tomando alguno de los estados de referencia comunes. Estos estados de referencia pueden ser los conocidos como solvente, el cual está sustentado en la ley de Raoult y soluto, sustentado en la ley de Henry. Para el estado de referencia solvente, es necesario conocer la presión de vapor p* del constituyente a la temperatura T, mientras que para el estado de referencia soluto, se requiere conocer la constante de Henry K_H o H, dependiendo de la manera de expresar la ley correspondiente.

La actividad entonces podrá escribirse como $a_k=c_k.\gamma_k$. Debe tenerse presente que el valor de la actividad dependerá del estado de referencia elegido, pero no así el potencial químico, que es una función de estado.

Por otro lado, la concentración podrá estar expresada en diferentes unidades, lo que dependerá de la naturaleza de la fase.

Si se trata de fases gaseosas, se podrá trabajar con la presión parcial del componente, pero a costa de suponer comportamiento ideal de la sustancia gaseosa. Si se desea una mejor descripción, conviene introducir la fugacidad de ese componente, lo que se verá relativamente complicado cuando se considere una mezcla gaseosa como el aire. En general, la actividad del k-ésimo componente se evaluará como $a_k = \frac{f_k(p)}{p^{\Theta}}$, donde $f_k(p)$ expresa la fugacidad del k-ésima componente a la presión p de la mezcla gaseosa y $p^{\varnothing}$ es la presión del estado estándar. A bajas presiones, $f_k(p) \approx p_k$, constituyendo una aproximación adecuada en muchos problemas.

Si se trabaja con una solución, y la sustancia en cuestión se elige como solvente, la actividad se expresa como $a_k = \frac{p}{p*}$, mientras que, si se elije el estado de referencia soluto, $a_k = \frac{p}{K_H}$. El factor de actividad tenderá a la unidad a medida que la concentración se acerque al estado de referencia. Así, para el estado de referencia solvente, $\gamma \rightarrow 1$ cuando la presión parcial del componente en cuestión tiende al valor p*. Para el caso de tomar el estado de referencia soluto, $\gamma \rightarrow 1$, cuando la concentración o la presión de vapor tiende a cero.

La escala termodinámica de concentraciones de trabajo para el soluto es la molalidad (m) o la fracción molar (x). Si la solución es diluida, la escala de molalidades puede aproximarse a la concentración molar (M).

Cuando una sustancia se distribuye entre dos fases α y β, donde las actividades de la especie toma los valores $a^{(\alpha)}$ y $a^{(\beta)}$, la relación entre estas actividades permitirá definir el *coeficiente de reparto* $K_{\alpha\beta}$, y la misma puede escribirse como $K_{\alpha\beta} = \frac{a^{(\beta)}}{a^{(\alpha)}}$. Como una

aproximación, se pueden reemplazar las actividades por concentraciones suponiendo unitarios los coeficientes de actividad del componente en cada fase. En problemas ambientales, la concentración suele expresarse en $\mu g \cdot m^{-3}$.

A partir de las respectivas expresiones de los potenciales químicos para la especie entre las fases α y β en equilibrio, $\mu = \mu^{\Theta} + RT \ln a$, se podrá escribir $K_{\alpha\beta} = \frac{a^{(\beta)}}{a^{(\alpha)}} = e^{\frac{\mu_\beta^\Theta - \mu_\alpha^\Theta}{RT}}$.

Es frecuente expresar las constantes de reparto en términos de las concentraciones, por lo que podrá emplearse la relación $K^{\alpha,\beta}_{c_i} = \frac{c_i^{(\beta)}}{c_i^{(\alpha)}} = \frac{\gamma_i^{(\alpha)}}{\gamma_i^{(\beta)}} e^{\frac{\mu_{i,\beta}^\Theta - \mu_{i,\alpha}^\Theta}{RT}}$ para la i-ésima especie.

Analizaremos distintos repartos entre pares de compartimientos.

✓ **Ley de Henry**

Esta ley es una de las llaves importantes en los procesos de transferencia entre compartimientos. Desde el punto de vista de la termodinámica de las soluciones, en una situación de equilibrio entre una especie en la fase gaseosa con una fugacidad $f \cong p$ y una solución en la cual está presente, por simplicidad, se admitirá que el compuesto mantiene su estructura molecular al incorporarse en la solución. La expresión de la actividad está dada por $a = \frac{p}{K_H}$, donde se ha omitido por simplicidad el subíndice de la especie en cuestión. El factor de actividad puede expresarse en la escala de fracciones molares $\gamma = \frac{a}{x}$, en las escalas de molalidades $\gamma = \frac{a}{m/m^\Theta}$, donde m^Θ es la molalidad en el estado estándar o en la escala de concentraciones molares $\gamma = \frac{a}{c/c^\Theta}$, con c^Θ indicando la concentración molar en el estado estándar. Los números que expresan estos factores de actividad no son iguales, pero el potencial químico es el mismo para soluciones de la misma concentración, pues al ser una función de estado, debe ser independiente de la manera de expresar tanto la actividad como el factor de actividad. Introduciendo el factor de actividad en la escala de fracciones molares, la ley de Henry toma la forma $f \cong p = \gamma \cdot x \cdot K_H$.

La constante de Henry depende de la temperatura, pues K_H puede considerarse como equivalente a la presión de vapor de la sustancia pura, pero en un estado donde las interacciones entre las moléculas es la misma que las que determinan la desviación de la idealidad. Este estado es hipotético, pudiendo $K_H \rangle p^* \; o \; K_H \langle p^*$ en función de la naturaleza positiva o negativa de la desviación del comportamiento frente a la ley de Raoult. Por este motivo, la dependencia de K_H con la temperatura sigue la ecuación de Clausius-Clapeyron, a

saber. $\frac{\partial \ln K_H}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \overline{H^{\dagger}}}{RT^2}$, donde $\Delta_{\text{vap}} \overline{H^{\dagger}}$ puede asimilarse a la entalpía de vaporización molar en el estado hipotético.

La constante de Henry puede visualizarse como una constante de reparto entre aire y una solución acuosa. En efecto, $K_{H,\alpha\beta} = \frac{a_\beta}{a_\alpha}$ con α indicando la fase acuosa y β la fase gaseosa.

Luego, trabajando en unidades de concentración molar, $K_{H,\alpha\beta} = \frac{p_\beta / p^\Theta}{\gamma_\alpha c_\alpha / c^\Theta}$ y en soluciones acuosas diluidas $K_{H,\alpha\beta} \approx \frac{p_\beta / p^\Theta}{c_\alpha / c^\Theta}$.

Estas dos expresiones son adimensionales, aunque en la literatura se listan valores de constantes de Henry con dimensiones de presión o bien de presión por unidad de concentración (Ver Tabla 7.1).

Un problema importante en los experimentos para la determinación de la constante de Henry y coeficientes de reparto radica en la solubilidad de los compuestos en agua y que además posean baja presión de vapor.

Las medidas realizadas a nivel de laboratorio emplean agua pura como solvente. En la Tabla 7.1 se listan valores de K_H para distintos compuestos

Tabla 7.1: Valores de constantes de Henry para distintos tipos de compuestos..

	K_H/L.atm.mol^{-1}		K_H/L.atm.mol^{-1}
O_2	769,2	H_2O_2	0,000014
H_2	1282,05	$HO_2^\bullet$	0,0005
CO_2	29,41	HNO_3	0,000048
CH_4	769,2	2-cloro-bifenilo	0,294
NO_2	100	2,3,4-tricloro-bifenilo	0,227
SO_2	0,805	Deca-clorobifenilo	0,11
Peroxiacetilnitrate	0,2	DDT	0,023
$HO^\bullet$	0,04	dieldrin	0,011
NH3	0,016	Lindano	0,0013

Fuente: David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton,

	kPa.m^3.mol^{-1}		kPa.m^3.mol^{-1}
Anthracene	0.00396	Pyrene	0.00092
Benz[a]anthracene	0.00058	Toluene	0.660
Benzo[a]pyrene	0.0000465	o-Xylene	0.551
Biphenyl	0.0280	m-Xylene	0.730
Chrysene	0.000065	p-Xylene	0.690
Dibenzofuran	0.011		
Naphthalene	0.043		
Perylene	0.000003		

Constantes de Henry de policlorados dibenzo-p-dioxinas y clorodibenzofuranos (fuente: R. Lohmann, K.C. Jones, Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes, The Science of the Total Environment 219 (1998) 53-81)

	$Pa.m^3.mol^{-1}$		$Pa.m^3.mol^{-1}$
1-clorodibenzo-p-dioxina	6.288	2,8-dicloro-dibenzofurano	6,377
2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	3.337	2,3,4,7,8-pentacloro-dibenzofurano	0,505
Octo-clorodibenzo-p-dioxina	0,684	Orto-clorodibenzo furano	0,191

Estudios llevados a cabo por Gioia et al (ver Tabla 7.2) durante una campaña marítima en distintas regiones del planeta para determinar k_H correspondientes a contaminantes persistentes, como los clorobifenilos (CBF) y clorodibenzofuranos, presentan una gran dispersión en los valores medidos, tal como se muestran comparativamente en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2: Resultados de campo de medidas de constantes de Henry para distintos PCB (Fuente: Rosalinda Gioia, Kevin C. Jones, Rainer Lohmann, Luca Nizzetto, and Jordi Dachs "Field - derived Henry' s law constants for polychlorinated biphenyls in oceanic waters", J. Geophys. Res., **115**, C05024, doi:10.1029/**2008**JC005054)

Compuesto	Constante de Henry a 25°C (Pa m^3 mol^{-1})					
	Bamford et al. [2000]	ten Hulscher et al. [2006]	Murphy et al. [1987]	Burkhard et al. [1985]	Dunnivant et al. [1988]	Gioia et al [2008]
PCB 28	58	65	43	37	47	87 ± 37
PCB 49	49	57	---	---	---	179 ± 75
PCB 52	45	56	35	83	43	108 ± 45
PCB 118	55	20	67	15	21	84 ± 35
PCB 138	67	22	80	17	21	77 ± 32
PCB 149	82	37	---	---	---	125 ± 53
PCB 153	80	25	58	28	27	202 ± 84

- Bamford, H. A., D. L. Poster, and J. E. J. Baker (2000), Henry's law constants of polychlorinated biphenyls congeners and their variation with temperature, J. Chem. Eng. Data, 45, 1069–1074, doi:10.1021/je0000266.
- ten Hulscher, T. E. M., H. van den Heuvel, P. C. M. van Noort, and H. A. J. Govers (2006), Henry's law constants for eleven polychlorinated biphenyls at 20°C, J. Chem. Eng. Data, 51, 347–351, doi:10.1021/je0500835
- Murphy, T. J., M. D. Mullin, and J. A. Meyer (1987), Equilibration of polychlorinated biphenyls and toxaphene with air and water, Environ. Sci. Technol., 21, 155–162, doi:10.1021/es00156a005.
- Burkhard, L. P., D. E. Armstrong, and A. W. Andren (1985), Henry's law constants for polychlorinated biphenyls, Environ. Sci. Technol., 19, 590–596, doi:10.1021/es00137a002.
- Dunnivant, F. M., J. T. Coates, and A. W. Elzerman (1988), Experimentally determined Henry's law constants for 17 PCBs, Environ. Sci. Technol., 22, 448–453, doi:10.1021/es00169a013.

La lectura de la Tabla 7.2 muestra que, en aguas naturales, hay que considerar la influencia de coloides, materia orgánica disuelta y sales, lo que se traduce en una gran dispersión en los valores de la constante de Henry cuando se busca acercar las medidas a condiciones más próximas a las ambientales. Los compuestos de naturaleza hidrofóbica se asocian en mayor extensión con la materia orgánica disuelta y esta situación puede ser fuente de una importante dispersión en los valores determinados en condiciones ambientales.

✓ **Reparto entre la fase gaseosa y la superficie de una partícula**

Como se describiera en el capítulo 2, en la atmósfera existe una importante cantidad de material particulado (MP) de diferentes tamaños, tanto en ambientes urbanos, industriales y residenciales.

Las partículas tienen distinto origen, naturaleza química y vida media en la atmósfera. Por su importante superficie específica, distintos tipos de sustancias, de procedencia natural o antropogénico, pueden interaccionar, **ad**sorberse o **ab**sorberse en dichas partículas. Por esta vía, estas partículas pueden arrastrar especies químicas al ingresar en distintos organismos, por ejemplo, por las vías respiratorias, se pueden acumular siendo fuente de daños potenciales en los seres vivos, en particular los seres humanos. El nivel de ingreso a través de las vías respiratorias depende del tamaño medio de estas partículas. Así, las que tienen dimensiones mayores a 2,5 μm suelen quedar retinadas en el tracto respiratorio, pero si su tamaño es menor a 2,5 μm poseen la capacidad para alcanzar los alveolos, donde se acumulan.

El material particulado juega un papel significativo en el transporte y la transferencia de contaminantes entre distintos compartimientos. Por otro lado, sobre este material se producen cambios o transformaciones, constituyendo uno de los principales agentes de transporte, transformación y depositación seca o húmeda de contaminantes. El material particulado puede transportarse entre regiones muy separadas por acción del viento.

La distribución de un compuesto químico entre las fases gaseosa y particulada se define a través del coeficiente de partición K_p, el que se define como $K_p = \frac{F/TPS}{A}$, donde F expresa la concentración de la sustancia adsorbida sobre la partícula expresada en $ng \cdot m^{-3}$, y A la concentración del compuesto en la fase gaseosa en $ng \cdot m^{-3}$. Por su parte TPS es la concentración del material particulado en una muestra de aire, la que se mide en $\mu g \cdot m^{-3}$. La expresión indicada para K_p no define las características del reparto aire/partícula, pues pueden existir simultáneamente procesos de adsorción y/o de absorción. La constante de reparto K_p depende de la temperatura.

Llamando como $C_p = F/TPS$ y $C_g = A$, las unidades serán de $ng \cdot \mu g^{-1}$ para C_p y de $ng \cdot m^{-3}$ para C_g. En consecuencia, $K_p = \frac{C_p}{C_g}$ tendrá unidades de $m^3 \cdot \mu g^{-1}$. (A. Finizio, D. Mackay, T. Bidlemar & T. Harner, "Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semivolatiles organic chemicals to aerosols" Atmospheric Environmental, 31 (1997) 2289-2296).

7-3 Ecuación de Junge-Pankow

La experiencia sugiere que la interacción entre moléculas no polares en fase gaseosa y aerosoles está regulada por la presión de vapor de líquidos p*, aunque se puede analizar el efecto de la presión de vapor de líquidos sobreenfriados (p_L^0). En estas interacciones juegan un papel importante los calores de desorción, que son en general mayores a los de vaporización. Por otro lado, se pueden observar fenómenos de absorción, en los cuales las moléculas

adsorbidas se vuelven no intercambiables con la fase gaseosa por lo que no existirá un estado de equilibrio entre estas fases.

El análisis de la interacción entre moléculas en fase gaseosa y partículas o aerosoles ha sido objeto de numerosos estudios. En un número importante de situaciones, la distribución experimental gas/partícula puede ser interpretada sobre el modelo de adsorción reversible de Junge-Pankow. Este modelo fue propuesto originalmente por Christian Junge en 1977 y posteriormente sometido a revisión por James Pankow (Atmospheric Environment, 21 (1987) 2275-2283), dando lugar a la conocida relación que lleva sus nombres. La ecuación de Junge posee un carácter empírico/semiempírico que no se resuelve en las aproximaciones introducidas por Pankow.

La relación básica de Junge se puede considerar como una expresión límite de la isoterma de BET, $\frac{V}{v_m} = \frac{c \cdot P}{(p^* - P)\left(1 + \frac{P}{p^*}(c-1)\right)}$,para situaciones donde **(1)** el grado de cubrimiento θ es muy bajo, esto es $V << v_m$, donde V es el volumen de la sustancia adsorbida por unidad de masa del adsorbente y v_m es volumen de la monocapa en las mismas unidades. Luego, $\theta \cong V/v_m << 1$. **(2)** el parámetro $c \approx e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H} - \Delta_{vap}\overline{H}}{RT}} >> 1$, condición que es compatible con admitir que el calor isostérico de adsorción es mayor que la entalpía de vaporización, siendo el límite de esta aproximación la isoterma de adsorción de Langmuir, o lo que es equivalente a indicar que se está frente a una fuerte adsorción del adsorbente sobre el adsorbato **(3)** p < p*, que es la presión de saturación. Bajo estas consideraciones, $\theta = \frac{c \cdot p}{p^* + p \cdot c}$ o también, $\theta = \frac{b \cdot p}{1 + p \cdot b}, con\ b = \frac{c}{p^*}$. Esta última expresión es equivalente a la de Langmuir.

La fracción de sitios ocupados puede expresarse en términos del número de moles de sitios S_1 por unidad de volumen ocupados y del número de moles de sitios disponibles S por unidad de volumen. De esta manera, θ puede escribirse como $\theta = \frac{S_1/V}{S/V}$. Si bien θ es adimensional, las relaciones S_1/V y S/V tienen unidades de moles.cm^{-3}.

La relación S/V puede expresarse en términos del número de moles de sitios N_S por unidad de área (sitios·cm^{-2}) y del parámetro θ_J que es la medida del área superficial por unidad del volumen de las partículas. El número N_S puede estimarse a partir del conocimiento de la concentración superficial al formarse una monocapa (c_∞) y del peso molecular (M) de la sustancia. Así, $N_S = \frac{c_\infty}{M}$.

Una forma de estimar N_S consiste en tomar como estimador el área de una molécula que se acomoda en cada sitio activo formando una monocapa. Esta área se puede estimar de manera sencilla a partir del volumen molar del adsorbato como líquido puro a la temperatura de trabajo como $\left(\frac{\overline{V}}{N_o}\right)^{2/3} = \left(\frac{\delta/M}{N_o}\right)^{2/3}$, donde δ es la densidad de la sustancia pura y M su peso molecular. La concentración de sitios estará dada por $N_S \approx N_0\left(\frac{\overline{V}}{N_o}\right)^{2/3} = \frac{1}{\sqrt{N_0}}\left(\frac{\delta}{M}\right)^{2/3}$. Por ejemplo, para hidrocarburos poliaromáticos, el valor de NS oscila entre unos 3×10^{-10} a 4×10^{-10} moles cada cm^2.

A su vez, θ_J tiene unidades de área por unidad de volumen, esto es, $cm^2.cm^{-3}$. El subíndice J se introduce en reconocimiento a las contribuciones de C. Junge. Luego por lo que $S/V = \theta_J \cdot N_S$. Con esta notación, la fracción de sitios ocupados será $\theta = \frac{S_1/V}{\theta_J \cdot N_S}$.

Reordenando esta última ecuación, se obtiene $S_1/V = \theta \cdot \theta_J \cdot N_S$. Introduciendo el término $C_{p,m}$ =S_1/V que da cuenta de la concentración de sustancias adsorbidas en *unidades de moles·cm^{-3}*. Introduciendo ahora la expresión correspondiente a la isoterma de Langmuir, $C_{p,m} = S_1/V = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \cdot \theta_J \cdot N_S$.

La presión del gas puede relacionarse con la concentración de la sustancia en la fase gaseosa $C_{g,m}$ en *moles por unidad de volumen*, por ejemplo, moles·cm^{-3}. Recordando la ecuación del gas ideal, pV=nRT, y reordenando esta igualdad, se obtiene $p = \frac{n}{V}RT = C_{g,m} \cdot RT$.

Luego $C_{p,m} = C_{g,m}\frac{b \cdot RT}{1 + b \cdot p} \cdot \theta_J \cdot N_S$. La relación entre la concentración en moles sobre las partículas y la concentración en la fase gaseosa con la cual se halla en equilibrio permite escribir $\frac{C_{p,m}}{C_{g,m}} = \frac{b \cdot RT \cdot \theta_J \cdot N_S}{1 + b \cdot RT \cdot \theta_J \cdot N_S}$. Reemplazando b=c/p*, que resulta de la equivalencia entre la constante de la ecuación de Langmuir (b) y la constante de la isoterma de Freundlich (c). De esta manera se obtiene $\frac{C_{p,m}}{C_{g,m}} = \frac{c \cdot RT \cdot \theta_J \cdot N_S}{p^* + c \cdot RT \cdot \theta_J \cdot N_S}$.

En la literatura, se introduce el coeficiente C_J escribiendo $c_J = c \cdot RT \cdot N_S$. Recordando que $c \approx e^{\frac{\Delta_{des}\overline{H} - \Delta_{vap}\overline{H}}{RT}}$ se deduce que $c_J = RT \cdot N_S \cdot e^{\frac{\Delta_{des}\overline{H} - \Delta_{vap}\overline{H}}{RT}}$.

El parámetro C_J, puede ser rápidamente estimado a 298 K como

$$c_J = 82\, atm \cdot cm^3 mol^{-1} K^{-1} \times 298\, K \times 4 \times 10^{-10}\, mol \cdot cm^{-2} \cdot e^{\frac{\Delta_{des}\overline{H} - \Delta_{vap}\overline{H}}{RT}}$$

$$c_J = 1.01 \times 10^{-5} \cdot e^{\frac{\Delta_{des}\overline{H} - \Delta_{vap}\overline{H}}{RT}}\, atm \cdot cm \approx 1{,}0 \times e^{\frac{\Delta_{des}\overline{H} - \Delta_{vap}\overline{H}}{RT}}\, Pa.cm$$

En un número importante de casos, el parámetro C_J es relativamente constante, siendo su valor del orden de unos 17 Pa.cm, y a 298 K corresponde a un valor estimado para la diferencia $\Delta_{des}\overline{H} - \Delta_{vap}\overline{H} \approx 2{,}5 \times 10^3\ J \cdot mol^{-1}$. En general, para muchos contaminantes gaseosos semivolátiles, esta diferencia se halla entre $5 \approx \left(\Delta_{des}\overline{H} - \Delta_{vap}\overline{H}\right)/\, kJ \cdot mol^{-1} \approx 20$.

La ecuación de Junge puede ahora escribirse de manera más compacta como $\frac{C_{p,m}}{C_{g,m}} = \frac{c_J \cdot \theta_J}{p^* + c_J \cdot \theta_J}$. Definiremos como ϕ a esta relación. Por lo tanto,

$$\phi = \frac{c_J \cdot \theta_J}{p^* + c_J \cdot \theta_J} \qquad \text{Ec. 7.1}$$

Esta expresión se conoce como *ecuación de Junge-Pankow* y la literatura sobre su uso es muy amplia en el campo de la química ambiental. Esta igualdad describe la fracción de la concentración total de sustancia en la atmósfera a la presión de vapor p* del compuesto puro a la temperatura T respecto a la concentración adsorbida sobre las partículas de adsorbente. Por otro lado, ϕ es la superficie de las partículas por unidad de volumen (en cm^2 del área de la partícula en un volumen de aire expresado en cm^{-3}.).

✓ **Coeficiente de partición gas/partícula K_p. Estimación de ϕ.**

Como se indicara previamente, el coeficiente de partición $K_p = \frac{C_p}{C_g} = \frac{F/TSP}{A}$ permite evaluar la distribución de un compuesto químico entre las fases gaseosa y los aerosoles, siendo sus unidades de $m^3 \cdot \mu g^{-1}$.

El conocimiento de K_p permite estimar el valor de ϕ, el cual oscila entre 1×10^{-6} en aire urbano y $3\text{-}4 \times 10^{-7}$ en aire rural.

El valor de ϕ puede ser estimado como $\phi = \frac{1}{1 + \frac{C_g}{C_p \times TSP}}$, donde C_g, C_p y TSP fueron ya previamente definidas en la sección previa. Las unidades frecuentemente empleadas son de $ng.m^{-3}$ de aire para C_g, mientras que para C_p se emplean las unidades de ng de compuesto adsorbido por μg de partículas y en μg de partículas por m^{-3} de aire (W. E. Cotham and T. F. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.* 1992, *26,* 469-478). A la relación $\frac{C_p}{C_g \times TSP}$ se le denomina coeficiente

de reparto normalizado. Finalmente, $\phi = \dfrac{K_p \times TSP}{1 + K_p \times TSP}$, permitiendo establecer una relación entre ϕ y la constante de reparto K_p.

Muchos contaminantes orgánicos semivolátiles que incluyen plaguicidas organoclorados, alcanos pesados, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), dibenzofuranos policlorados, dibenzodioxinas, bifenilos clorados, etc, presentan presiones de vapor entre 10^{-6} y 10^{-1} Pa. Por este motivo, la distribución entre la fase gaseosa y el material particulado dependen tanto de la presión de vapor como de la extensión del área disponible para la adsorción.

✓ **Medidas de C_g y C_p**

En el estudio de la dispersión de contaminantes gaseosos entre el aire y el material particulado los resultados dependen de factores geográficos y urbanos.

En la Tabla 7.3 se listan valores estimativos de TSP en muestras de aires de distinto origen.

Tabla 7.3: Ejemplos de valores medio de TSP y de ϕ_J en distintos tipos de muestras de aire (Fuente: (1) Terry F. Bidleman, Partitioning Processes in the Atmosphere, Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, http://www.recetox.muni.cz/ res/file/konference/ bidleman/6-p-g-partitioning-1.pdf; (2) T. Harner and T. Bidleman Octanol−Air Partition Coefficient for Describing Particle/Gas Partitioning of Aromatic Compounds in Urban Air, Environ. Sci. Technol., 1998, 32 (10), pp 1494–1502) (3) T. Bidleman, Envlron. Sci. Technol., 22.(1987)361-367. Hay que tener cuidado con las unidades, ya que valores de un orden de magnitud mayor se listan en unidades $m^2.m^{-3}$)

Tipo de muestras de aire	Aire continental limpio	Aire promedio	Aire con fuentes locales	Aire urbano
TSP/$\mu g.m^{-3}$	9	42	60	100
$\phi_J/cm^2 \times cm^{-3}$ aire	0.42×10^{-6}	1.5×10^{-6}	3.5×10^{-6}	1.1×10^{-5}

Los valores que se indican en la Tabla 7.3 dependen de las regiones y períodos del año en las que se realizaran los muestreos.

El término TSP está referido al material particulado total que está suspendido en el aire y comprende a partículas de tamaño menor a 100 μm (Damián Marino, Tesis, disponible en el sitio http://sedici.unlp.edu.ar, 2009). Actualmente se ha redefinido como "polvo total" a esta fracción del material particulado en el aire.

Los distintos tipos de equipos que pueden ser empleados miden lo que el instrumental puede detectar, no cubriendo el 100% de todo tipo de partículas presentes en el aire (aproximadamente 99,9 % de partículas >0,3 μm). Como ya se discutiera en un capítulo previo, el tamaño de las partículas oscila entre 0,1 μm y unos 100 μm, y aún mayores. Las distintas partículas que entran al equipo de muestreado y que son transportadas hasta el detector suele ser una función compleja de sus tamaños relativos, de la velocidad del aire ambiente, la presencia de turbulencias, así como la forma, las dimensiones y orientaciones de la entrada del instrumento. En general, las partículas de mayor tamaño son detectadas con menor eficiencia como consecuencia de factores tales como la sedimentación gravitacional.

El empleo de equipos de muestreo de alto volumen está recomendado por la EPA y reconocido en las normas ASTM como método estándar para este tipo de estudios. Estas determinaciones van asociadas al empleo de técnicas analíticas adecuadas, normalmente cromatográficas, y a partir de ellas se puede obtener distinto tipo de propiedades químicas y de las sustancias presentes en las partículas. Estos equipos deben presentar condiciones de flujo constante para la medida correcta de la concentración de partículas (para equipos de alto volumen de muestreo, estas condiciones de flujo pueden variar entre ~0,2 - 0,5 $m^3.min^{-1}$).

En estos experimentos se vuelve importante trabajar a temperatura, humedad y concentración controladas. La posibilidad de trabajar a distintas temperaturas puede ofrecer la oportunidad para estimar entalpías de desorción.

En estos equipos debe lograse asegurar el equilibrio entre la muestra en fase gaseosa y la adsorbida. En algunos equipos para el estudio de contaminantes orgánicos persistentes se emplean filtros de fibra de vidrio seguido de una trampa adsorbente a base de espuma de poliuretano (PUF) (W. E. Cotham and T. F. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.* 1992, *26,* 469-478).

Estos PUFs han demostrado ser muy eficientes para el análisis de muestras que contienen plaguicidas. Estos cartuchos se emplean con adsorbentes adicionales, del tipo de resinas XAD, para recoger contaminantes más volátiles o con filtros para atrapar partículas, y se realiza el análisis por separado de los filtros y cartuchos. Los filtros con material particulado se suelen contrastar contra filtros limpios para obtener información sobre la adsorción de los compuestos orgánicos adsorbidos. Este análisis de los filtros y cartuchos, aporta una distribución operacional de la distribución gas/partícula. (Terry F. Bidleman and Tom Harner, *Sorption to Aerosols*, en Robert S. Boethling & Donald Mackay, Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental and Health Sciences, CRC Press (2000) Capítulo 10)

La medida de la concentración en aire del contaminante, una vez equilibrado, permite obtener C_g, mientas que C_p puede ser calculado sustrayendo la cantidad de sustancia adsorbida que se puede detectar en la parte posterior (PP) del filtro respecto de la hallada en su parte frontal (PF). Los compuestos retenidos en la parte frontal son adsorbidos sobre las partículas y sobre la matriz filtro. La parte posterior adsorben los compuestos orgánicos persistentes en una extensión similar a la hallada en los filtros y la trampa PUF. Con esta información, $C_p / \mu g \cdot partículas = [PF] - [PP]$. Con el conocimiento de la concentración en el PUF se calcula $C_g / m^3 aire = [PUF] + 2[PF]$.

Los distintos estudios sugieren que la interacción entre los semivolátiles orgánicos, por ejemplo, con aerosoles, está controlado por la presión de saturación p* del compuesto y del tipo de muestra de aire. En la Fig. 7.3 se esquematiza el comportamiento cualitativo observado en aire promedio y urbano contra la presión de vapor de saturación a temperatura ambiente, sugiriendo el control de p* sobre la adsorción de un contaminante.

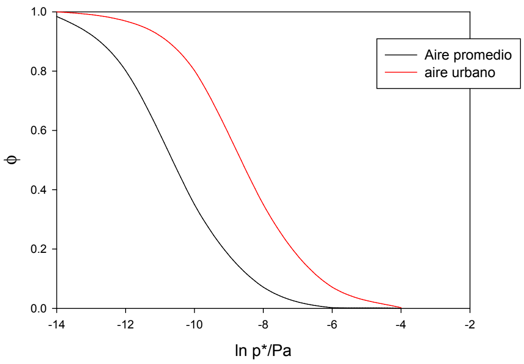


Fig. 7.3: Comportamiento cualitativo de la adsorción de un contaminante en aire urbano contra el aire promedio en función de la presión de vapor ln p*.

A partir de este tipo de correlaciones puede calcularse la relación C_p/C_g. Dentro del error experimental, la pendiente toma valores entre 0,82 y 1,10. Por lo tanto, tomando un valor del orden de la unidad para la pendiente de esta correlación como hipótesis, es posible estimar la relación C_g/C_p. Los valores de esta relación aproximada se listan en la última columna de la Tabla 7.4.

Tabla 7.4: Correlación log-log entre Cp y Cg (Fuente W. E. Cotham and T. F. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.* 1992, *26,* 469-478).

Sustancia	correlación	r^2	C_g/C_p (μg· m^{-3})
Hexaclorobenceno	$\log C_p/ng{\cdot}\mu g^{-1}) = -5{,}33 + 0{,}82\times\log C_g/ng{\cdot}m^{-3}$	0,96	$2{,}1\times10^5$
α-hexaclorociclohexano	$\log C_p/ng{\cdot}\mu g^{-1}) = -5{,}83 + 1{,}09\times\log C_g/ng{\cdot}m^{-3}$	0,96	$6{,}6\times10^5$
γ-hexaclorociclohexano	$\log C_p/ng{\cdot}\mu g^{-1}) = -4{,}79 + 0{,}82\times\log C_g/ng{\cdot}m^{-3}$	0,97	$6{,}2\times10^4$
p,p' DDT	$\log C_p/ng{\cdot}\mu g^{-1}) = -2{,}99 + 0{,}96\times\log C_g/ng{\cdot}m^{-3}$	0,93	$9{,}8\times10^2$

Se han realizado numerosos estudios para correlacionar la magnitud de C_g (en ng.m^{-3}) con C_p (en μg.m^{-3}). En la literatura se reportan correlaciones lineales entre el $\log C_g$ y $\log C_p$ para distintos tipos de contaminantes organoclorados. En la Tabla 7.4 se listan algunos resultados y el Fig. 7.4 se muestran estos comportamientos para algunos sistemas.

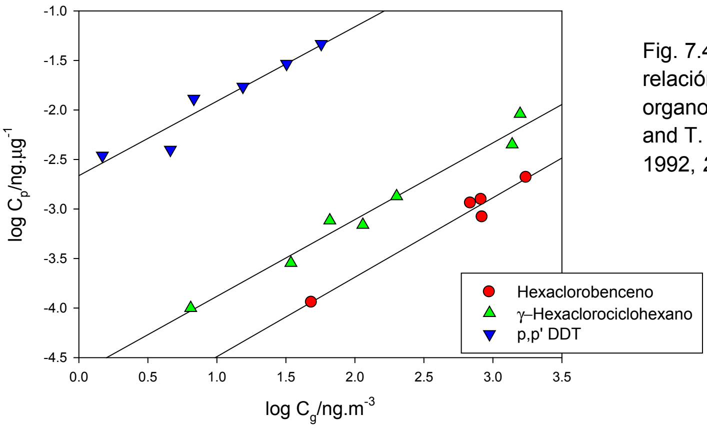


Fig. 7.4: Comportamiento log-log de la relación Cp y Cv para algunos compuestos organoclorados (Adaptados de W. E. Cotham and T. F. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.* 1992, *26,* 469-478)

Un ejemplo clásico de aplicación es el pireno, para el cual se conoce que $p^* \sim 6{,}1\times10^{-3}$ Pa a 298 K. Con un valor para θ_J del orden de 1×10^{-5} cm^2 de aerosol$\times$cm^{-3} de aire, tendremos

$$\phi = \frac{c_J \cdot \theta_J}{p^* + c_J \cdot \theta_J} = \frac{17{,}2\ Pa \cdot cm \times 1 \times 10^{-5}\ cm^2 cm^{-3}}{6{,}1 \times 10^{-3}\ Pa + 17{,}2\ Pa \cdot cm \times 1 \times 10^{-5}\ cm^2 cm^{-3}} = 0{,}027$$

Este resultado indica que un 2,7% del pireno se encuentra sobre las partículas/aerosoles y el 97,3% restante en aire.

✓ **Correlaciones basadas en la ecuación de Junge-Pankow**

A partir de la ecuación de Junge-Pankow $\phi = \frac{c_J \cdot \theta_J}{p^* + c_J \cdot \theta_J}$ y de la expresión de Bidleman para estimar ϕ, se obtiene

$$\phi = \frac{c_J \cdot \theta_J}{p^* + c_J \cdot \theta_J} = \frac{1}{1 + \frac{C_g}{C_p \times TSP}} \Rightarrow 1 + \frac{C_g}{C_p \times TSP} = \frac{p^* + c_J \cdot \theta_J}{c_J \cdot \theta_J} = 1 + \frac{p^*}{c_J \cdot \theta_J}$$

$$reordenando,\ \frac{C_g}{C_p} = p^* \frac{TSP}{c_J \cdot \theta_J}$$

Tomando el logaritmo a la última relación $\frac{C_g}{C_p} = p^* \frac{TSP}{c_J \cdot \theta_J}$ se obtiene $\ln \frac{C_g}{C_p} = \ln p^* + \ln \frac{TSP}{c_J \cdot \theta_J}$, que establece una correlación del cociente C_g/C_p con la presión de vapor p* del compuesto.

Recordando que la constante de reparto $K_p = \frac{C_p}{C_g}$, entonces $\ln K_p = \ln \frac{c_J \cdot \theta_J}{TSP} - \ln p^*$.

Si c_J es relativamente constante dentro de una familia de compuestos, existirá una correlación lineal donde la pendiente debe valer 1 y la ordenada $\ln \frac{TSP}{c_J \cdot \theta_J}$ (Tabla 7.4 y Fig. 7.4). Cuando c_J no es constante o existen problemas de diseño experimental, la pendiente deja de ser unitaria.

En la Tabla 7.5 se listan valores experimentales para muestreos realizados en ciudades de los EE.UU.

Tabla 7.5: Algunos ejemplos de correlaciones entre C_p y C_g.

Sustancia	log p*	C_g/C_p (µg· m^{-3})
Hexaclorobenceno	-1.11	$2{,}1\times10^5$
α-hexaclorociclohexano	-0.861	$6{,}6\times10^5$
γ-hexaclorociclohexano	-1.4	$6{,}2\times10^4$
p,p' DDT	-3.57	$9{,}8\times10^2$

En los casos publicados por W.E. Coltham & Bideleman en sus estudios sobre contaminantes organoclorados, la correlación entre $\log\frac{C_g}{C_p}\, y \log p^*$ da una pendiente cercana a la unidad (WIllam E. Cotham and Terry F. Bidleman Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 469-478), validando la expresión de Junge-Pankow combinada con la aproximación de Bidleman.

En la Tabla 7.6 se listan valores de C_g/C_p reportados en la literatura para algunos contaminantes medidos en experimentos de laboratorio con las desviaciones estándares correspondientes.

Tabla 7.6: valores de C_g/C_p en μg· m^{-3} de contaminantes clásicos a 20°C. Símbolos: *p,p'-DDE*, nombre IUPAC es 1,1-bis-(4-chlorofenil)-2,2-dichloroetano; *p,p'-DDE*, nombre IUPAC es 1,1-bis-(4-chlorofenil)-2,2-tricloroetano; *clorodano*, nombre químico es 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano. El clordano es un plaguicida actualmente prohibido por sus efectos negativos sobre la salud humana y el medio ambiente (fuente: , W. T.; Bidleman, T. F. Environ. Sci. Technol.1987, 21, 869-875).

Compuesto	C_g/C_p	Compuesto	C_g/C_p	Compuesto	C_g/C_p
Fenatreno	9,4 (±1,1)×10^4	hexaclorobenceno	6,8 (±2,9)×10^5	cis-clordano	1,0 (±0,1)×10^4
Antraceno	6,5 (±1,1)×10^4	α-hexclorohexano	2,3 (±0,4)×10^5	p,p'-DDE	4,5 (±1,2)×10^3
Fluorantreno	5,0 (±1,5)×10^3	γ-hexclorohexano	8,1 (±1,6)×10^4	p,p'-DDT	5,6 (±1,8)×10^2
Pireno	2,8 (±0,7)×10^3	trans-clordano	1,1 (±0,2)×10^4		

En la proporcionalidad $\ln\frac{C_g}{C_p} = \ln p^* + \ln\frac{TSP}{c_J \cdot \theta_J}$ puede introducirse la ecuación de Clausius-Clapeyron para el ln p*. Si la ordenada al origen en esta correlación es relativamente constante, entonces podría esperarse que $\ln\frac{C_g}{C_p} = A - \frac{B}{T}$, con $B \approx \frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{R}$.

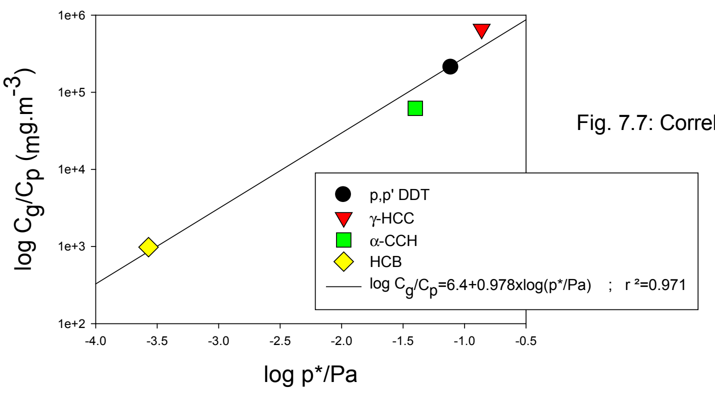


Fig. 7.7: Correlación $\log C_g/C_p$ versus log p*

Algunas correlaciones entre $\ln\frac{C_g}{C_p}\; y\; \frac{1}{T}$. se listan en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7: Correlación entre el coeficiente de reparto y la temperatura (Fuente: W. E. Coltham and T. F. Bidleman Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 469-478).

Sustancia	$\ln\frac{C_g}{C_p} = A - \frac{B}{T}$	$\Delta_{vap}\overline{H} / kJ \cdot mol^{-1}$	r^2
α-HCH	$\ln\frac{C_g}{C_p} = 21 - \frac{4423}{T}$	36,8	0,96
HCB	$\ln\frac{C_g}{C_p} = 22 - \frac{4818}{T}$	40,0	0,97
γHCH	$\ln\frac{C_g}{C_p} = 23 - \frac{5093}{T}$	42,3	0,92

Este tipo de correlaciones pueden ser mucha utilidad para predecir el comportamiento de estas magnitudes ambientales con la temperatura.

Modelo de absorción de Pankow

Consideremos una partícula como la esquematizada en la Fig. 7.8. La partícula puede presentar una delgada capa que la recubre, similar a un film líquido de carácter orgánico, donde pueden surgir fenómenos de *absorción*. Además de los fenómenos de adsorción podrían sumarse las moléculas de otras sustancias en el seno de la partícula que no son intercambiables con el entorno de las partículas.

Estas posibilidades requieren de algunas consideraciones a los efectos de evaluar la interacción entre las moléculas y las partículas sólidas con sus films de líquidos, a veces orgánicos y la porosidad de la partícula. Estas partículas en el aire urbano que constan de aproximadamente un 20% de materia orgánica pueden presentar una capacidad de sorción significativa para n-alcanos y HAP. También ha sido publicada información de la capacidad de sorción de humo de tabaco ambiental, que consiste prácticamente de materia orgánica.

En efecto, la materia particulada siempre contiene en cierta extensión carbono orgánico amorfo como resultado de las emisiones primarias y de la formación de aerosoles orgánicos secundarios, por lo que algunos orgánicos semivolátiles pueden adsorberse, siendo importante conocer la constante de reparto de equilibrio.

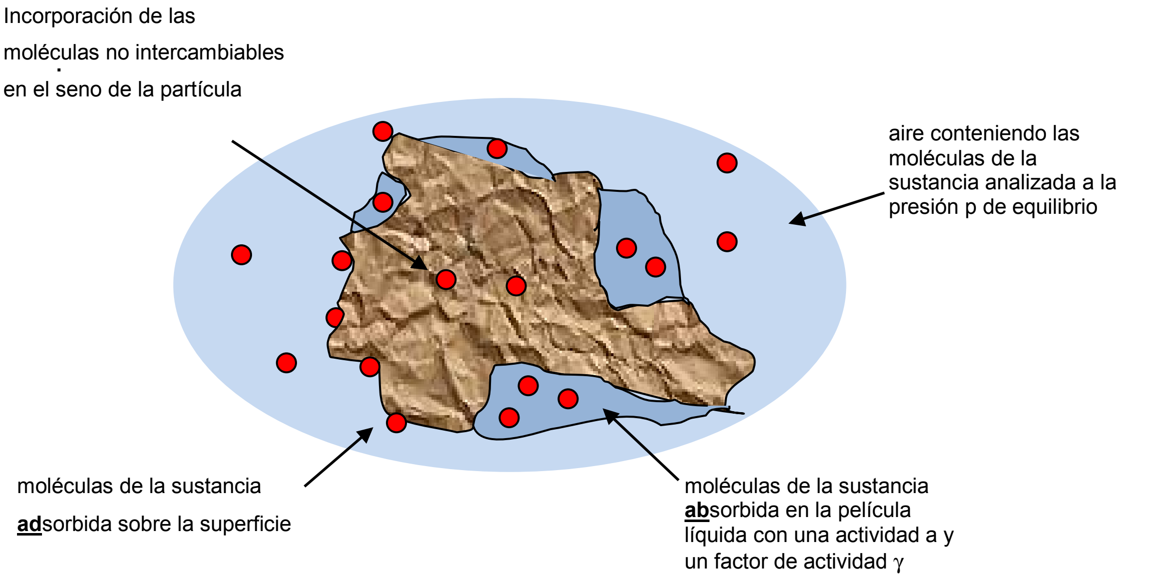


Fig. 7.8: Esquema de una partícula/aerosol, su capa de film orgánico, aire y las moléculas del contaminante.

Hemos analizado previamente la adsorción en el marco del modelo de Junge-Pankow. Pasaremos a considerar la adsorción sobre los films presentes en las partículas. La actividad de la especie adsorbida en la materia orgánica (om) puede expresarse tomando como estado de referencia el solvente o la ley Raoult, a saber $p = a \cdot p^* = x_{mo} \cdot \gamma_{mo} \cdot p^*$. Por lo tanto, $lím_{x \to 1} \gamma \to 1$.Como antes, p* es la presión de vapor de la sustancia pura.

Recurriendo a la ecuación del gas ideal, la concentración en moles por unidad de volumen en la fase gaseosa de una especie i-ésima está dada por $\frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$ y en unidades de concentración en unidades de masa por unidad de volumen, $c_i^{'} = \frac{w_i}{V} = \frac{p_i \cdot M_i}{RT}$, donde w_i es la masa y M_i la masa molar de dicha especie. Luego, es posible escribir $c_i^{'} = \frac{x_{i,mo} \cdot \gamma_{i,mo} \cdot M_i}{RT} p^*$.

Se puede normalizar a la unidad de volumen de aire (por ejemplo, 1 m^3). Por lo tanto, si $n_{i,mo}$ es el número de moles absorbidos en la materia orgánica del TPS en 1 m^3 de aire y $n_{total,mo}$ es el número total de moles de todas las especies de la fase absorbente en 1 m^3 de aire, entonces $x_{i,mo} = \frac{n_{i,mo}}{n_{total,mo}}$, entonces $c_i^{'} = \frac{n_{i,mo}}{n_{total,mo}} \frac{\gamma_{i,mo} \cdot M_i}{RT} p^*$.

Definiendo como $F_{i.mo}$ a la concentración normalmente en $ng.m^{-3}$ de la i-ésima especie asociada con la fase de la materia orgánica de las partículas suspendidas, entonces $F_{i,mo} = n_{i,mo} \cdot M_i$. Por su parte, del total de partículas suspendidas, TSP, solo una fracción en peso f_{mo} corresponderá a la materia orgánica adsorbente, por lo que en 1 m^3 de aire se tendrá que el número de moles totales $n_{total,mo}$ está dado por $n_{total,mo} = \frac{f_{mo} \cdot TSP}{\langle M_{mo} \rangle}$, siendo $\langle M_{mo} \rangle$ el peso molecular promedio de la materia orgánica absorbente en $g \cdot mol^{-1}$.

De esta manera $c_i^{'} = \frac{F_{i,mo} \cdot \langle M_{mo} \rangle}{f_{mo} TSP} \frac{\gamma_{i,mo} \cdot p^*}{RT}$

Al introducir la constante de reparto gas/partícula, se escribió $K_p = \frac{F/TSP}{A}$. Si esta partición está controlada por el fenómeno de adsorción, $F=F_{i,mo}$ y $A=c_i^{'}$. De esta manera, es posible reescribir $K_p = \frac{F_{i.mo}/TSP}{c_i^{'}}$. Sustituyendo la ecuación previa para $c_i^{'}$, se obtiene una expresión sencilla para la constante de reparto gas/partícula cuando el fenómeno está controlado por la absorción:

$$K_p / L \cdot g^{-1} = \frac{F_{i.mo}/TSP}{\frac{F_{i,mo} \cdot \langle M_{mo} \rangle}{f_{mo} TSP} \frac{\gamma_{i,mo} \cdot p^*}{RT}} = \frac{f_{mo} \cdot RT}{\langle M_{mo} \rangle \cdot \gamma_{i,mo} \cdot p^*} \qquad \text{Ec. 7.3}$$

Tomando logaritmo en la Ec. 7.3, se obtiene $\ln K_p = \ln \frac{f_{mo} \cdot RT}{\langle M_{mo} \rangle \cdot \gamma_{i,mo}} - \ln p^*$.

Si el término $\frac{f_{mo} \cdot RT}{\langle M_{mo} \rangle \cdot \gamma_{i,mo}}$ es relativamente constante en una serie de compuestos, esta relación predice una dependencia lineal con pendiente negativa entre el $\ln K_p$ y el $\ln p^*$.

Si ambos mecanismos, adsorción y absorción están presentes, la constante de reparto normalizada es la suma de ambas contribuciones. En todo caso, ambos mecanismos predicen una dependencia entre $\ln K_p$ y $\ln p^*$ con pendiente -1. Sin embargo, en la práctica se aconseja no combinar ambos tipos de relaciones.

Una ventaja importante del modelo de absorción radica en la medida de f_{mo}, que es más sencilla de determinar que el área superficial del aerosol θ. Un problema de mayor complejidad en estos análisis es la medida de los factores de actividad de las distintas especies en los films líquidos en las partículas y puede variar de manera significativa de un contaminante a otro. Una aproximación que ha sido aplicada en muchos estudios es la de suponer que $\gamma_{mo} \sim 1$.

Partición octanol-aire

La evaluación de f_{mo} no es una tarea sencilla y por lo que la constante K_p basada en este factor ha sido reemplazada por otras equivalentes. En este caso, la constante de partición octanol-aire puede constituirse en una herramienta adecuada para remontar estos inconvenientes.

Recordando $K_p / L \cdot g^{-1} = \frac{f_{mo} \cdot RT}{\langle M_{mo} \rangle \cdot \gamma_{i,mo} \cdot p^*}$, se puede definir una constante $K_{p,mo}$ como

$K_{p,mo} = \frac{K_p / L \cdot g^{-1}}{f_{mo}} = \frac{RT}{\langle M_{mo} \rangle \cdot \gamma_{i,mo} \cdot p^*}$. Esta $K_{p,mo}$ incluye toda la masa presente en el material orgánico del aerosol/partícula.

Como se ha visto, la concentración c_a del contaminante semivolátil en aire, se puede estimar sobre la base de la ecuación del gas ideal. Por lo tanto, $c_a = \frac{n_a}{V} = \frac{p}{RT}$. La presión parcial de los componentes sobre una solución en el que está disuelto se calcula como $p = x \cdot \gamma \cdot p^*$. Si el solvente es octanol, esta ecuación sigue siendo válida¸ y puede escribirse como $p = x_O \cdot \gamma_O \cdot p^*$, donde el subíndice o=octanol. La fracción molar puede escribirse en términos de las concentraciones de la especie en solución, y al ser la extensión de la disolución baja, $x_O \cong n_O / n_{oc}$, donde n_O es el número de moles del contaminante disuelto en n_{oc} moles de octanol. Considerando que $n_O \ll n_{oc}$, entonces el volumen de la solución es prácticamente el del volumen del octanol con el que se trabaja. Entonces, conociendo la densidad del octanol ρ_{oc} (0,890 $g \cdot cm^{-3}$) y su peso molecular, M_{oc} (130 $g \cdot mol^{-1}$), el número de moles en el volumen de

octanol empleado estará dado por $V_{oc} = {n_{oc} \cdot M_{oc}}/{\rho_{oc}}$. Despejando el número de moles de n_{oc} y reemplazándolos en la expresión de x_O, se obtiene $x_O \cong {n_o \cdot M_{oc}}/{V_{oc} \cdot \rho_{oc}} = {c_O \cdot M_{oc}}/{\rho_{oc}}$, donde se ha introducido la concentración c_O del contaminante semivolátil disuelto en octanol. Luego $p = \frac{c_O \cdot M_{oc}}{\rho_{oc}} \cdot \gamma \cdot p^*$.

La constante de reparto K_{OA} entre el contaminante en la atmósfera con la concentración c_a y la del mismo contaminante en la solución con octanol, c_O, se define como $K_{OA} \cong {c_O}/{c_a}$. Introduciendo las expresiones para estas concentraciones se obtiene la relación sencilla entre K_{OA} y la presión de vapor del contaminante semivolátil p*. Luego, $c_a \cdot RT = \frac{c_O \cdot M_{oc}}{\rho_{oc}} \cdot \gamma \cdot p^*$ de donde se obtiene $K_{OA} = \frac{c_O}{c_a} = \frac{RT \cdot \rho_{oc}}{M_{oc} \cdot \gamma_O \cdot p^*}$. Tomando logaritmo a esta expresión se obtiene una ecuación que plantea una dependencia lineal entre el $\ln K_{OA}$ y $\ln p^*$ a temperatura constante. Así, $\ln K_{OA} = \ln \frac{RT \cdot \rho_{oc}}{M_{oc} \cdot \gamma_O} - \ln p^*$. Si esta relación se la resta a la correspondiente a $\ln K_p = \ln \frac{f_{mo} \cdot RT}{\langle M_{mo} \rangle \cdot \gamma_{mo}} - \ln p^*$, se obtiene la expresión que vincula ambos coeficientes de reparto. En efecto, $\ln \frac{K_p}{K_{OA}} = \ln \frac{f_{mo} \cdot RT}{\langle M_{mo} \rangle \cdot \gamma_{mo}} - \ln \frac{RT \cdot \rho_{oc}}{M_{oc} \cdot \gamma_O} = \ln \frac{M_{oc} \cdot f_{mo} \cdot \gamma_O}{\langle M_{mo} \rangle \cdot \gamma_{mo} \cdot \rho_{oc}}$. Así se obtiene la relación $\ln K_p = \ln \frac{M_{oc} \cdot f_{mo} \cdot \gamma_O}{\langle M_{mo} \rangle \cdot \gamma_{mo} \cdot \rho_{oc}} + \ln K_{OA}$, que debe ser verificada con la experiencia.

Una ecuación simplificada que puede aplicarse supone que $\frac{M_{oc}}{\langle M_{mo} \rangle} \approx 1$ y $\frac{\gamma_O}{\gamma_{mo}} \cong 1$. Por lo tanto, se tendrá $\ln K_p \approx \ln \frac{f_{mo}}{\rho_{oc}} + \ln K_{OA}$. Los valores de f_{mo} oscilan entre 0,05 y 0,3.

El coeficiente de actividad del contaminante en octanol se evalúa a partir de la relación $K_{OA} = \frac{RT \cdot \rho_{oc}}{M_{oc} \cdot \gamma_O \cdot p^*} = \frac{RT}{\overline{V}_{oc} \cdot \gamma_O \cdot p^*}$, siendo $\overline{V}_{oc}$ el volumen molar del octanol, que a 25°C vale 156 $mL \cdot mol^{-1}$. En la Tabla 7.8 se listan valores de factores de actividad para algunos contaminantes organoclorados.

Tabla 7.8: Valores de factores de actividad del contaminante en octanol

contaminante	HCB	α-HCH	β-HCH	Heptacloro	Aldrin	Endosulfan1	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p.p'-DDT
γ_O	5,3	1,7	0,30	12	1,8	6,0	1,3	3,2	4,9

El coeficiente de actividad γ_O mide cuan apartado se halla el comportamiento de la solución de la idealidad. En una gran mayoría, γ_O >1. Cuanto mayor sea la diferencia de polaridades de las moléculas, mayor será el coeficiente de actividad, como se aprecia en el heptacloro.

La información experimental se lista en la Tabla 7.9. El conocimiento de los valores de K_{OA} para los plaguicidas organoclorados es de mucha utilidad para modelar la persistencia y transporte de los mismos en el ambiente. Muchos de estos compuestos han sido prohibidos o su uso ha disminuido, pero constituyen compuestos muy persistentes en el ambiente.

Tabla 7.9: Resultados experimentales para algunos contaminantes organoclorados a 20 °C. Los valores de Kp se dan en $m^3 \cdot \mu g^{-1}$). Los compuestos son hexaclorobenceno(HCB), hexaclorociclohexano (α-HCB y γ-HCB)

Organoclorado	log K_{OA}	log K_p	HAP	log K_{OA}	log K_p
HCB	7.54	-5.83	Fenantrene	7.83	-4.97
a-HCH	7.80	-5.36	Fluoranteno	9.03	-3.70
g-HCH	8.04	-4.91	Pireno	9.03	-3.45
trans-cordano	9.16	-4.04			
cis-cordano	9.21	-4.00			
p,p'-DDE	9.97	-3.65			
p,p'-DDT	10.08	-2.75			

En la Fig. 7.9 puede observarse la dependencia esperable entre K_p y K_{OA} para distintos plaguicidas organoclorados y HAPs.

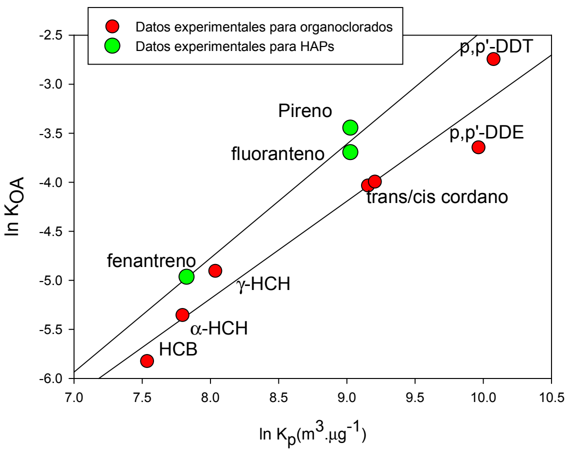


Fig. 7.9: Relación entre Kp y KOA medidas a 20 °C. (Fuente: (1) Foreman WT, Bidleman TF. 1987. An experimental system for investigating vapor-particle partitioning of trace organic pollutants. Environ Sci Technol 21:869–875. (2) Fuente: M. Shoeib and T. Harner Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 21, No. 5, pp. 984–990, 2002)

La ventaja de este tipo de ecuación radica en que la presión de vapor de un contamínate no es una propiedad sencilla de determinar, mientras que K_{OA} puede medirse a temperatura ambiente. En la literatura se conocen algunos cientos de valores de K_{OA} para distintos tipos de compuestos (T. Bidleman &T. Harner, "Sorption to Aerosols", Capítulo X, en Robert S. Boethling & Donald Mackay (Ed), *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental and Health Sciences* CRC Press LLC, (2000)). Por tal motivo, se han desarrollado métodos para evaluar K_{OA} a partir del conocimiento del coeficiente de partición octanol/agua (K_{OW}) y la constante de Henry correspondiente, vista como la constante de reparto aire/agua (K_{AW}= K_H/RT). Así, $K_{OA} \cong \frac{K_{OW}}{K_{AW}}$. Esta relación es compatible con la imagen que se muestra en la Fig. 7.1.

En la Fig. 7.10 se muestra la correlación existente entre valores experimentales de K_{OA} experimental a partir de la estimación de K_{OW} y la constate de reparto aire/agua K_{AW}.

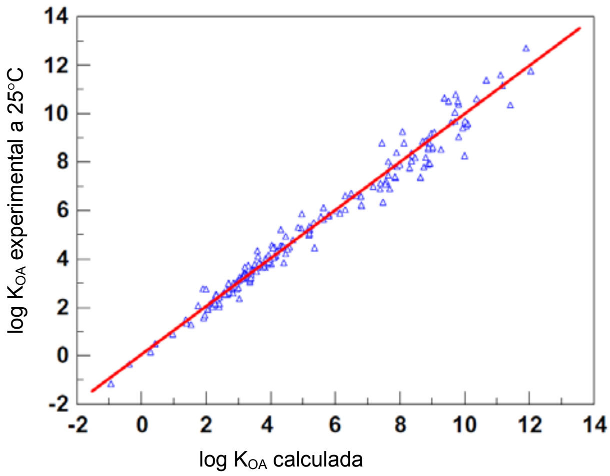


Fig. 7.10: Correlación entre K_{OA} experimental y la estimada a partir de K_{OW} y la constante de Henry sobre un conjunto de 300 determinaciones de estas propiedades. (Fuente: William M. Meylan, Philip H. Howard, Chemosphere **61** (2005) 640–644 y la literatura citada en ese trabajo).

La constante de intercambio K_{OA} debe depender de la temperatura, principalmente a través de la presión de vapor del contaminante puro. En general, la temperatura produce un aumento del valor de K_{OA} por factores que varían entre 50 a 170 veces en un intervalo de temperatura entre 10 y 30°C.

En la Fig. 7.11 muestra este tipo de dependencia en HCB, heptano y aldrin.

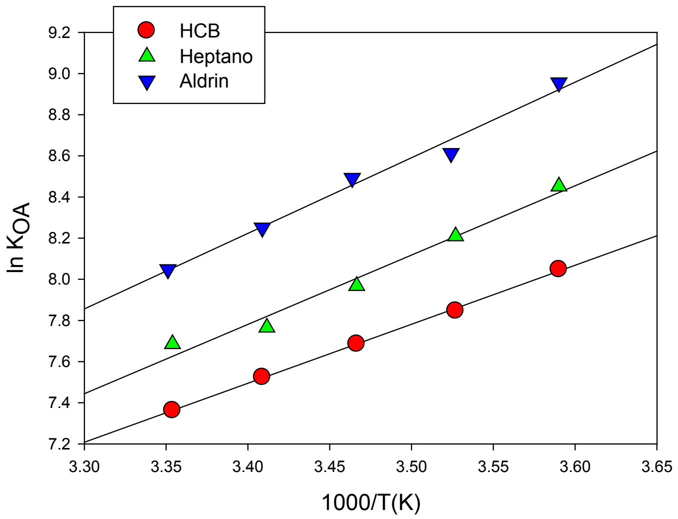


Fig. 7.11: Comportamiento de la constante de reparto octanol/aire como función de la temperatura.

En forma general, se observa una dependencia lineal entre el $\ln K_{OA}$ y 1/T, de la forma $\ln K_{OA} = A + B/T \quad con \quad B = -\Delta_{vap}\overline{H}_{oc}/R$. Del análisis de las pendientes de las correlaciones presentadas en la Fig. 7.11, puede evaluarse la entalpía de vaporización molar del contaminante de sus soluciones en octanol. La comparación de estos valores con las entalpías de vaporización de las sustancias puras aporta información sobre la interacción intermolecular entre el octanol y el contaminante. Algunos valores representativos se listan en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10: Valores de entalpías de vaporización en $kJ \cdot mol^{-1}$ de algunos contaminantes organoclorados en octanol y del componente puro medidos a 25°C. En la misma se presentan las diferencia $\Delta_{vap}H_m$ -$\Delta_{oc}H_m$ (Fuente: M. Shoeib and T. Harner, "Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides", Environmental Toxicology and Chemistry, 21 (2002), 984–990.).

contaminante	HCB	α-HCH	Heptacloro	Aldrin	p,p-DDT
$\Delta_{oc}H_m$	55,8	61,9	66,2	71,0	88,1
$\Delta_{vap}H_m$	68,59	68,45	76,49	75,13	93,15
$\Delta_{vap}H_m$ -$\Delta_{oc}H_m$	12,8	6,59	10,3	4,12	5,02
contaminante	β-HCH	Endosulfan1	Trans-clordano	Cis-clordano	Cis-nonacloro
$\Delta_{oc}H_m$	94,5	83,0	96,4	97,5	97,5
$\Delta_{vap}H_m$	66,51	80,44	80,72	82,3	83,83
$\Delta_{vap}H_m$ -$\Delta_{oc}H_m$	-28,0	-2,53	-15,7	-16,1	-13,7

A los efectos de una mejor lectura, se han agrupado los resultados en aquellos donde la diferencia $\Delta_{vap}H_m$ -$\Delta_{oc}H_m$ es positiva y aquellos ejemplos donde esta diferencia es negativa (en rojo). Esta diferencia es una media de la entalpía de solución del contaminante en octanol. El

valor negativo implica que la interacción entre ambos tipos de moléculas es más favorable, sugiriendo una polaridad similar entre ellas. Esto trae aparejado un incremento de la estabilidad del soluto y un incremento en la solubilidad del contaminante en octanol.

Tal como se ha planteado en las secciones previas, es posible contar con distintas aproximaciones para estimar la fracción de contaminantes orgánicos persistentes sorbidos sobre partículas o aerosoles en el aire.

En el modelo de adsorción Junge-Pankow, se supone que estos compuestos se adsorben sobre sitios activos presentes en la superficie de las partículas. Los parámetros requeridos en este modelo son la superficie del aerosol por unidad de volumen (θ, $m^2.m^{-3}$), la presión de vapor del componente líquido p* y el factor $c \approx e^{\frac{\Delta_{ads}\overline{H}-\Delta_{vap}\overline{H}}{RT}}$.

El modelo de absorción plantea que el contaminante orgánico persistente se acomoda en un film orgánico sobre el aerosol. En esta aproximación, se requiere la presión p*, del conocimiento de la fracción del contaminante adsorbido (f_{mo}) y del coeficiente de actividad del mismo en la capa líquida (γ_{mo}). Este último parámetro varía significativamente de compuesto a compuesto.

Los análisis basados en las medidas del coeficiente de reparto K_{OA} y su correlación con el coeficiente de reparto aire/aerosol K_p produce mejoras importantes en los modelos de absorción. Entre estas ventajas figura la medida directa de K_{OA} como función de la temperatura, la posibilidad de evaluar los coeficientes de actividad del contaminante en octanol y en el film orgánico sobre el aerosol, sobre los cuales se ha supuesto que $\frac{\gamma_O}{\gamma_{mo}} \cong 1$.

La aplicación de estos modelos muestra resultados comparables, aunque se hace necesario contar con mediciones precisas de estos tipos de reparto para tener una descripción más precisa de la distribución de contaminantes entre compartimientos.

7.3 Desarrollo de métodos de correlación

Como se ha planteado en las secciones previas, se hace necesario el conocimiento de constantes de partición con el fin de evaluar el transporte, exposición y vida media de los contaminantes en el ambiente.

El número de compuestos químicos empleados diariamente, tanto en la vida diaria como en la industria, agricultura, etc, requeriría un volumen de información experimental significativamente elevada para evaluar los distintos parámetros de partición.

La distribución de compuestos orgánicos no iónicos entre agua y fases orgánicas naturales está relacionada con la hidrofobicidad, que puede ser medida a partir del conocimiento del coeficiente de distribución K_{OW} o de la solubilidad del compuesto en cuestión en agua. Por otro lado, la distribución aire/partícula o aire/líquido están asociadas con la presión de vapor del compuesto p*, volatilidad o su coeficiente de distribución octanol/aire, K_{OA}.

La determinación de valores experimentales confiables de K_{OA} es un proceso costoso, que requiere mucho tiempo de ejecución de las medidas, con variaciones entre las distintas

campañas, la época del año, de la región, a lo que debe sumársele la falta de estándares químicos confiables. Esto ha llevado a desarrollar modelos predictivos robustos y confiables.

Estos modelos, sustentados en las relaciones lineales de energía libre (Linear Free Energy Relationships, LFER), pueden ser aplicados a la predicción de estos distintos parámetros ambientales. Este tipo de relaciones se aplican desde hace muchos años en distintas áreas de la química. Un ejemplo clásico es la relación de Hammett muy empleada en fisicoquímica orgánica (E.V. Anslyn & D, Dougherty, Modern Physical Organic Chemistry, University Science Books; 2005).

El desarrollo de las herramientas LFER ha tomado un impulso muy importante en todos los campos de la química, y en particular en química y fisicoquímica ambiental. A partir de estas correlaciones es posible predecir los coeficientes de partición de una especie entre distintos compartimientos ambientales.

Se pueden plantear correlaciones de un parámetro LFER, pero su valor está limitado, ya que no será único y habrá grupos de correlaciones para diferentes clases de compuestos.

Las correlaciones monoparamétricas entre K_{OA} y p* son adecuadas para sustancias no polares, pero no dan cuenta de interacciones múltiples en los que están presentes compuestos polares.

Desde fines del siglo XX y principios del siglo XXI se han introducido relaciones de energía libre poliparamétricas (*PPLFERs = Polyparameter Linear Free Energy Relationships*).

A diferencia de las LFERs monoparamétricos, los PPLFERs considera todas las interacciones involucradas en la partición como contribuciones separadas. Este enfoque permite predecir la dependencia que incluya las interacciones que puede presentar el compuesto a través de una sola ecuación.

Tal como se indicara previamente, una constante de reparto es expresable en términos de las relaciones de las actividades de una especie entre dos fases (α, β), y en términos de las concentraciones y los potenciales químicos de la i-ésima especie entre estas fases se escribe de la siguiente manera: $K^{\alpha,\beta}_{c_i} = \dfrac{c_i^{(\beta)}}{c_i^{(\alpha)}} = \dfrac{\gamma_i^{(\alpha)}}{\gamma_i^{(\beta)}} e^{-\frac{\mu^{\Theta}_{i,\beta}-\mu^{\Theta}_{i,\alpha}}{RT}}$. Si los factores de actividad se aproximan a la unidad, la expresión se simplifica, por lo que $K^{\alpha,\beta}_{c_i} = e^{-\frac{\mu^{\Theta}_{i,\beta}-\mu^{\Theta}_{i,\alpha}}{RT}}$.Tomando el logaritmo en ambos términos de la igualdad se obtiene $RT \cdot \ln K^{\alpha,\beta}_{c_i} = \mu^{\Theta}_{i,\alpha} - \mu^{\Theta}_{i,\beta} + const$.

Cuando se discutieron las relaciones doble logarítmicas, por ejemplo, entre K_{OA} y K_{OW}, esta vinculación con los potenciales químicos estuvo considerada en forma implícita. Un gran inconveniente de los diagramas log-log es que no reflejan la dispersión real en los errores de las variables individuales, sino que los mismos en la correlación no se evidencian claramente.

Estas correlaciones entre $\log K_p$ y log p* o bien $\log K_p$ con $\log K_{OA}$, para compuestos con distintas polaridades varían con la naturaleza de la superficie (sean sólidas o líquidas). Pero estas correlaciones monoparamétricas no contienen variables que describan las propiedades de la superficie; no es lo mismo una superficie de Teflón a una de cuarzo, y en el caso de obtenerse correlaciones lineales, las pendientes dependerán de la naturaleza de la superficie.

Una misma sustancia, por ejemplo, tolueno, se adsorbe con mayor intensidad en cuarzo que en Teflón.

Las correlaciones monoparamétricas poseen una utilidad empírica adecuada pero limitada y en las mismas no se consideran claramente los factores microscópicos que están asociados con los potenciales químicos.

Entre los tipos de interacciones que son relevantes para moléculas orgánicas neutras son las fuerzas de van de Waals (E_{vdw}) y las interacciones por enlace hidrógeno (E_{Hid}). Por lo tanto, entre moléculas vecinas neutras o polares no ionizadas, la energía E de interacción entre estas se puede expresar como $E=E_{vdw}+E_{Hid}$. Esta suma, que contribuye a la estabilidad del sistema partícula-superficie sólida, es menor que cero (E<0)

Las interacciones de van der Waals reconoce su origen en las siguientes contribuciones: interacciones dipolo-dipolo; interacciones dipolo-dipolo inducido e interacciones dipolos inducidos o de London. Los dipolos inducidos dependen de cuan polarizables son las moléculas.

En consecuencia, para una partícula i-ésima distribuida entre el aire y la partícula, valdrá $RT \cdot \ln K_p = \mu^{\Theta}_{i,particle} - \mu^{\Theta}_{i,aire} + const$, donde deberían incorporarse los efectos de las fuerzas de van de Waals y de enlace hidrógeno. Luego, llamando simbólicamente como $E_{vdW,i-\sup}$ al término de energía libre de interacción de van der Waals de la partícula en la fase gaseosa y la superficie y de manera similar $E_{Hid-i\sup}$ a la energía libre asociada con el enlace hidrógeno entre la misma especie y la superficie. Este último término se puede dividir en dos grandes contribuciones, una relacionada con la capacidad *donora* (D) de la especie, que puede expresarse como $\Delta_D E_{Hid-i\sup}$ y la otra con la capacidad *aceptora* (A) para formar enlaces hidrógeno que se expresará simbólicamente como $\Delta_A E_{Hid-i\sup}$.

De esta manera, $RT \cdot \ln K_{p,i} = -\left(E_{vdW,i-\sup} + E_{D-Hid-i\sup} + E_{A-Hid-i\sup}\right) + const$.

La presión de vapor de un componente depende fuertemente de las interacciones con moléculas de la misma naturaleza, mientras que la adsorción de las interacciones sobre una superficie de una sustancia diferente. El término de energía libre $E_{vdW,i-\sup}$ debería estar estrechamente relacionado linealmente con el lnp*, hipótesis que debe ser válida cuando el compuesto no tenga capacidad de formar enlaces hidrógeno. En efecto, la energía libre de adsorción $E_{vdW,i-\sup}$ resulta de los aportes del adsorbato (1) y del adsorbente (2), la que estará asociada con la contribución de van der Waals a la tensión superficial γ^{vdW}. Esta magnitud puede dividirse en las correspondientes al adsorbato γ_1^{vdW} y del adsorbente γ_2^{vdW} de acuerdo a la regla de mezcla de Bertherlot, también conocida como la aproximación de Lorentz-Berthelot [**(1)** D. Berthelot. *Sur le Mélange des gaz*, Comptes Rendus, L'Académie des Sciences, **126** (1898) 1703-1857, **(2)** Lorentz, H. A. *"Über die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase*". Annalen der Physik. **248** (1881). 127–136.**]**. Según esta regla, γ^{vdW} se estima a partir de la media geométrica de las dos contribuciones, a saber

$\gamma^{vdW} \cong \sqrt{\gamma_1^{vdW}\gamma_2^{vdW}}$. Esta es una aproximación de naturaleza empírica muy empleada en la literatura para evaluar energías de especies diferentes a partir de los valores de las contribuciones individuales en dinámica molecular, por ejemplo, para estimar, la tensión superficial de sistemas de dos componentes. Esta aproximación tiene una incerteza del orden del 2% para las fuerzas de dispersión cuando las interacciones de van der Waals son las dominantes.

La tensión superficial es la medida de la energía libre por unidad de área, esto es, el trabajo que debe ejecutarse para incrementar la superficie de una interfase en la unidad de área. En general, cuando los factores dominantes son las interacciones de van de Waals, se puede aproximar al trabajo de cohesión dado por la energía para crear dos interfases aire-líquido, dato por $\left(\frac{\partial G_{12}^{vdW}}{\partial A}\right)_{T,p,n} = 2\gamma_{\sup}^{vdW} \cong 2\sqrt{\gamma_1^{vdW}}\sqrt{\gamma_2^{vdW}}$. Esta expresión ha sido extendida al intercambio entre moléculas en la fase gaseosa y el aerosol (G. M. Dorris and D. G. Gray, Journal of Colloid and Interface Science, **77** (1980), 353-362). Si C_A es el área de contacto de una molécula adsorbida, entonces $N_0 \cdot C_A$ será el área cubierta A. En consecuencia $\Delta G_{12}^{vdW} \cong 2N_0 \cdot C_A \cdot \sqrt{\gamma_1^{vdW}}\sqrt{\gamma_2^{vdW}}$ permitirá estimar el cambio de energía libre gobernada únicamente por las interacciones de van der Waals. En esta situación, la evaporación, desde el punto de vista molecular, es equivalente a un proceso en el cual existe un incremento de la superficie de la fase condensada que es equivalente al área de la molécula que es transferida a la fase gaseosa. Por lo tanto, es posible plantear que el aumento de energía libre durante la transferencia de una molécula de la especie 1 desde la fase condensada debe ser proporcional al incremento de energía libre superficial $\gamma_{\sup}^{vdW}$, de manera que bajo la aproximación de la regla de mezcla de Berthelot, es posible escribir que $\Delta G_{evap} \cong N_0 \cdot C_A \cdot \sqrt{\gamma_1^{vdW}}$. Este incremento es proporcional a la presión de vapor de la sustancia, por lo tanto, $\ln p^* \propto N_0 \cdot C_A \cdot \sqrt{\gamma_1^{vdW}}$.

En consecuencia, la presión de vapor puede ser seleccionado como un parámetro de predicción asociada a las interacciones de van der Waals con moléculas de la misma o diferente naturaleza.

De esta forma, $\ln K_{p,i} = -(a \cdot \ln p^* + b) \cdot \sqrt{\gamma_2^{vdW}} - c \cdot \Delta_D E_{Hid-i\sup} - d \cdot \Delta_A E_{Hid-i\sup} + e$. Las constantes a, b, c, d y d incluyen el término RT. Así escrita¸ estos coeficientes deben evaluarse ya que esta es una correlación multiparamétrica.

De manera similar al tratamiento sobre la energía libre superficial realizado previamente, es posible plantear los términos de energía libre superficial $\Delta_D E_{Hid-i\sup}\ y \cdot \Delta_A E_{Hid-i\sup}$ asociados a las propiedades ácido-base del adsorbente y del adsorbato. Estas contribuciones pueden describirse como $\Delta_D E_{Hid-i\sup} \cong 2 \cdot C_D^H \cdot \sqrt{\gamma_1^+}\sqrt{\gamma_2^-}$ y $\Delta_A E_{Hid-i\sup} \cong 2 \cdot C_A^H \cdot \sqrt{\gamma_1^-}\sqrt{\gamma_2^+}$, donde la energía libre superficial en cada caso se trata según la regla de Berthelot.

Los términos γ_1^+ y γ_1^- corresponde a las propiedades corresponden, respectivamente, a las propiedades aceptoras y donoras del adsorbato por unidad de área de contacto (a veces planteadas como capacidades de aceptar o donar electrones).

La contribución de van der Waals γ_2^{vdW}, cuando no existen asociaciones, por ejemplo, debe coincidir con la tensión superficial γ_{sup}, propiedad que puede determinarse midiendo el ángulo de contacto del compuesto líquido sobre el sólido en cuestión. Aunque para numerosos compuestos existen valores de la tensión superficial, esta información no siempre está disponible para muchas sustancias de interés ambiental y esta información puede no ser confiable. En este último grupo entran numerosos plaguicidas, HAPs, policlorobencenos, etc.).

Los valores de γ_1^+ y γ_1^- pueden determinarse midiendo la tensión interfacial, pero estos parámetros suelen ser más difíciles de evaluar que la tensión superficial γ_2^{vdW}.

En la literatura especializada, los términos γ_1^+ y γ_1^- son proporcionales a los parámetros α^H y β^H según la nomenclatura introducida por Abraham (M. Abraham, Scales of Solute Hydrogen-bonding: Their Construction and Application to Physicochemical and Biochemical Processes, Chemical Society Reviews, **22** (1993), 73-83). La relación entre los parámetros de Abraham y las tensiones superficiales γ_1^+ y γ_1^- es, para cada caso, la siguiente: $\alpha^H = C_A^H \cdot \sqrt{\gamma_1^+}$ y $\beta^H = C_D^H \cdot \sqrt{\gamma_1^-}$.

Luego, $\ln K_{p,i} = -(a \cdot \ln p^* + b) \cdot \sqrt{\gamma_2^{vdW}} - c \cdot \alpha^H \sqrt{\gamma_2^-} - d \cdot \beta^H \sqrt{\gamma_2^+} + e$.

En este tipo de correlaciones es necesario contar con valores de γ_2^{vdW}, γ_2^+ y γ_2^-. En la Tabla 7.11 se listan valores de estas magnitudes para distintos tipos de superficies adsorbentes evaluados o estimados a 20 °C.

Tabla 7.11: Valores de energías libre superficiales asociadas a distintas superficies

Superficie	γ_2^{vdW} /mJ·m^{-2}	γ_2^+ /mJ·m^{-2}	γ_2^+ /mJ·m^{-2}
Agua	21,8	25,5	25,5
Hielo (0 °C)	29,6	14	28
1-octanol	27,5	0	0
Glicerina	34	49,9	0
Teflón	17,9	0	0
Polipropileno	25,7	0	0
Polietileno	33,0	0	0
Nylon 6.6	36,4	0,02	21,6
Poliestireno	42,0	0	1,1
Fibra de pulpa de celulosa	41,8	0,2	24,5
Celulosa	44	1,6	17,2
Fibra de carbón	29	46,5	0,19

En la Fig. 7.12 se muestra la correlación entre la constante $\ln K_{p,\,i}$ estimada por el modelo propuesto y el valor experimental de esta propiedad. En el inserto se observa la correlación entre esta constante de reparto con la presión de vapor p* de alcanos cuyos coeficientes α y β son nulos, es decir no interactúan mediante enlaces H. En la correlación $\ln K_{pi,\ calculada}$-$\ln K_{pi,\ exp}$ la pendiente es del orden de la unidad (0,96) con un r^2=0,9822. A los efectos ilustrativos, se muestran los resultados obtenidos sobre agua y sobre distintas superficies. En la Tabla 7.11 se pueden hallar los valores de α y β y los valores de los lnp* para estas representaciones se tomaron de la literatura (K - U. Goss, Environ. Sci. Technol. **31** (1997), 3600-3605).

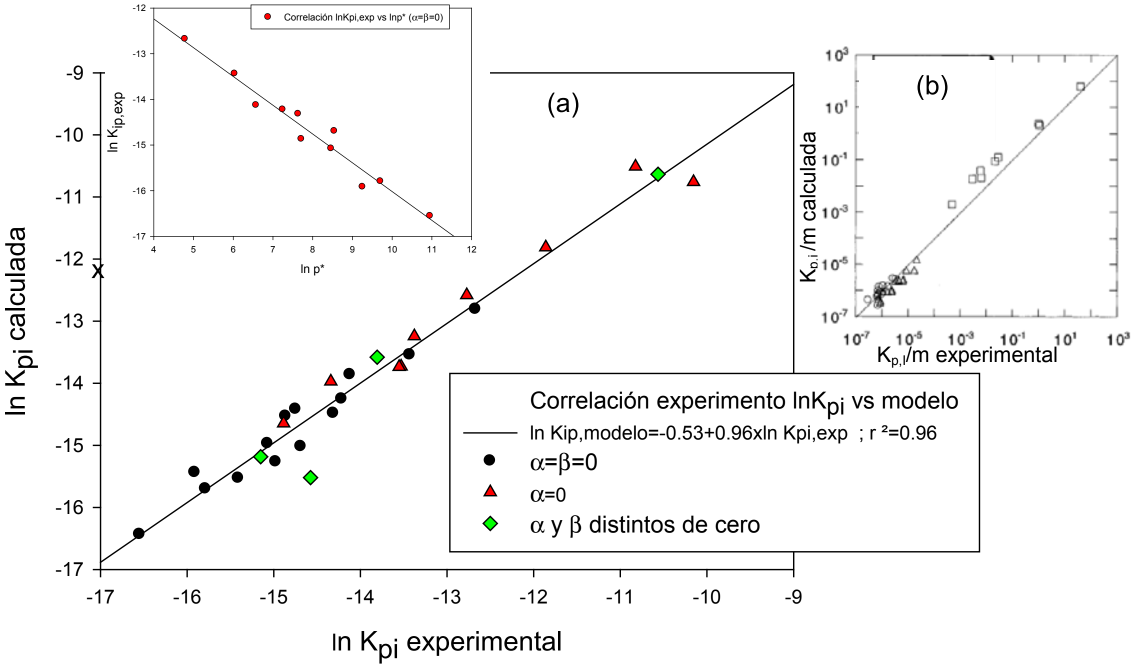


Fig. 7.12: **(a)** Correlación entre el valor calculado y el experimental para la adsorción de distintos compuestos sobre agua **(b)** Sobre distintos materiales. Grafito (□); glicerina (△) y 3,3'-tiodipropionitrilo, TDNP (○)
(Fuente: K - U. Goss, Environ. Sci. Technol. **31** (1997), 3600-3605)

Predicción de K_{OW} a partir del modelo PPLFER

Ejemplos interesantes lo constituyen los clorobencenos (número de átomos de Cl mayor a 2) y los alcanos, cuya capacidad para formar enlaces hidrógeno (ya sea donando o aceptando), muestra una relación $K_{p,i}$ es lineal en $\ln p_i^*$ para la i-ésima especie. Si bien los compuestos con electrones pi pueden actuar como aceptores en la formación de enlaces H, esta se incrementa en compuestos aromáticos con sustituyentes alquílicos. Pero en el caso de los clorobencenos y otros compuestos aromáticos que contengan otros halógenos, que son aceptores de electrones del anillo, se observa una disminución en su capacidad para formar enlaces H.

En la literatura se cuenta con una serie de indicadores que dan cuenta del carácter donor-aceptor de distintos tipos de compuestos orgánicos y de otras propiedades. En la Tabla 7.12 listan valores para una serie de compuestos, los que sirve de orientación para explicar las diferencias observadas para los coeficientes de reparto como $\log K_{OW}$, log K_p para distintos grupos de compuestos y de superficies y otros coeficientes de interés ambiental.

.

Tabla 7.12: Ejemplos de compuestos orgánicos en función de sus propiedades estructurales. (Fuente: M. H. Abraham, H.S. Chadha, G.S. Whiting & R.C. Mitchell, Journal of Pharmaceutical Sciences, **83** (1994) 1085-1100). Esta base consta de más de 700 compuestos.

	R	π^*	Parámetro relacionado con la capacidad donora de H (α^H)	Parámetro relacionado con la capacidad aceptora de H (β^H)	$V_X/100$ ($cm^3.mol^{-1}$)	log K_{OW}, experimental	log K_{OW}, estimada
A) Compuestos que no interactúan por enlaces H.							
Etano	0	0	0	0	0,390	1,81	1,58
Propano	0	0	0	0	0,531	2,36	2,11
n-Hexano	0	0	0	0	0,954	3,90	3,73
Ciclohexano	0,305	0,10	0	0	0,845	3,44	3,38
1,2,3-triclorobenceno	1,030	0,65	0	0	1.084	4,05	3,89
1,2,3,4-tetraclorobenceno	1,180	0,92	0	0	4,640	4,64	4,38
B) Compuestos aceptores de H							
Benceno	0,610	0,52	0	0,14	0,716	2,13	2,13
Nitrobenceno	0,871	1,11	0	0,28	0,891	1,85	1,84
Tolueno	0,601	0,52	0	0,14	0,857	2,73	2,66
o-xileno	0,663	0,56	0	0,16	0,998	3,12	3,12
m-xileno	0,623	0,52	0	0,16	0,998	3,20	3,14
--xileno	0,613	0,52	0	0,16	0,998	3,15	3,14
Clorobenceno	0,718	0,65	0	0,07	0,839	2,89	2,76
Naftaleno	1,340	0,92	0	0,20	1,085	3,30	3,32
Antraceno	2,290	1,34	0	0,20	1,454	4,45	4,61
Fenantreno	2,055	1,29	0	0,26	1,454	4,46	4,53
Pireno	2,808	1,71	0	0,29	1,585	4,88	4,91
Clorometano	0,249	0,43	0	0,08	0,374	0,91	0,92
C) Compuestos donores/aceptores de H							
Diclorometano	0,387	0,57	0,10	0,05	0,494	1,25	1,42
Cloroformo	0,425	0,49	0,15	0,02	0,614	1,97	2,10
Aminas alifáticas			0,16	0,61			
Ácidos acético	0,265	0,65	0,61	0,44	0,465	-0,17	-0,18
Ácido propanoico	0,233	0,65	0,60	0,45	0,606	0,79	0,86
Ácido cloroacético	0,373	1,08	0,74	0,36	0,587	0,22	0,18
Agua	0	0,45	0,82	0,35	0,167	---	---
Metanol	0,278	0,44	0,43	0,47	0,308	-0,74	-0.66
Etanol	0,246	0,42	0,37	0,48	0,449	-0,30	-0,15
Propan-1-ol	0,236	0,42	0,37	0,48	0,590	0,25	0,38
Ciclohexanol	0,460	0,54	0,32	0,57	0,904	1,23	1,28
Fenol	0,805	0,86	0,60	0,30	0,775	1,46	1,54

Las técnicas QSAR, LFER y PPLFER, son ahora una herramienta de mucha importancia en las ciencias ambientales. Se han propuesto distintas correlaciones para analizar los coeficientes K_{OW} como función de una serie de propiedades moleculares (llamados

descriptores), como la refracción molar de exceso R, la polarizabilidad del soluto π^H, la capacidad donora α^H y/o aceptora β^H asociada con los enlaces H. La contribución de los volúmenes de grupos está basada en la idea de las propiedades parcialmente constitutivas y parcialmente aditivas, la que permite obtener volumen molecular V_x empleando el procedimiento desarrollado por J.C. McGowan (Fuente; **(a)** J.C. McGowan, *Molecular Volumes and Structural Chemistry*: Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas., **75** (1956) 193-208. **(b)** McGowan J.C., *Estimates of the Properties of Liquids*: Journal of Applied Biotechnology, **28** (1978) 599-607)

En la Fig. 7.13, se muestra como ejemplo este comportamiento. La recta de ajuste posee un coeficiente de correlación de r^2=0.9948). Para estos casos, se observa que es posible ajustar a un único modelo el comportamiento de las distintas especies con distintas capacidades de formar (como aceptores, como aceptores/donores) o que no poseen dicha capacidad.

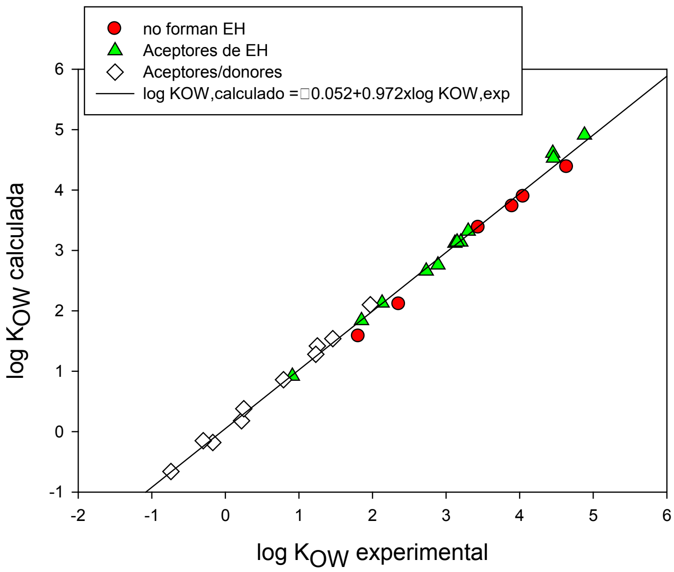


Fig. 7.13: Correlación entre los coeficientes de partición octanol-agua (KOW) experimental versus los estimados a partir de un ajuste QSAR que incluye distintos tipos de factores o propiedades fisicoquímicas. Los datos empleados están indicados en la Tabla 7.12

En la literatura, se ha propuesto la correlación $\log K_{OW} = a + b\times R + c\times\pi^H + d\times\alpha^H + e\times\beta^H + f\times V_X$. Trabajando sobre 613 compuestos citados por Abraham et al, el ajuste multilineal conduce a la siguiente expresión, sobre la base de la cual pueden estimarse valores de K_{OW} desconocidos (M.H. Abraham, H.S. Chadha, G.S. Whiting, R.C. Mitchell. Journal of Pharmaceutical Sciences, **83** (1994) 1085-1100).

$$\log K_{OW} = 0{,}088 + 0{,}562\times R - 1{,}054\times\pi^H + 0{,}034\times\alpha^H - 3{,}460\times\beta^H + 3{,}814\times V_X \,.$$

El volumen $100\times V_X$ en $cm^3.mol^{-1}$ corresponde al publicado por McGowan (ver McGowan J.C., *Estimates of the Properties of Liquids*: Journal of Applied Biotechnology, **28** (1978) 599-607). Es interesante mencionar que el volumen V_X se calcula sumando las contribuciones para todos los átomos y luego se le resta el aporte por cada enlace independientemente de que sea simple, doble o triple (Yuan H. Zhao, Michael H. Abraham, and Andreas M. Zissimos. *J. Org.*

*Chem. 68 (***2003)**, 7368-7373). Para el caso de trabajar con iones (metálicos u orgánicos) se ha propuesto la siguiente correlación sencilla entre los radios iónicos de Pauling (r_P) y el equivalente radio de McGowan (r_X): $r_X = 1{,}115 \times r_P + 0{,}0623 \; con \; r^2 = 0{,}995$. (Y. Zhao, M.H. Abraham and A.M. Zissimos, J. Chem. Inf. Comput. Sci, 43 (2003), 1848-1854).

Los análisis previos muestran que las técnicas QSAR, LFER y PPLFER, son ahora una herramienta de mucha importancia en las ciencias ambientales, ya que permiten sistematizar los distintos resultados existentes en la literatura y de un gran poder predictivo para analizar la distribución de contaminantes entre los distintos compartimientos.

Nota al pie: En la literatura, algunas de las propiedades discutidas anteriormente en este Capítulo se expresan en unidades de ng·m^{-3}. En estas situaciones, es necesario tener en cuenta las unidades de las magnitudes correspondientes a ser empleadas. Si este es el caso, expresando M en g·mol^{-1}, deberá escribirse $c_i^{'}(ng \cdot m^{-3}) = \dfrac{n_{i,mo}}{n_{total,mo}} \dfrac{\gamma_{i,mo} \cdot M_i}{RT} p^* \times 10^9$. Escribiendo los moles $n_{i,mo}$ y n_{total} por m^3, tendremos $n_{i,mo} = \dfrac{F_{i,mo}}{M_i \times 10^9}$ y $n_{total} = \dfrac{f_{mo} \cdot TSP}{\langle M_{mo} \rangle \times 10^6}$. Luego, $c_i^{'}(ng \cdot m^{-3}) = \dfrac{F_{i,mo} \cdot \langle M_{mo} \rangle}{f_{mo} TSP} \dfrac{\gamma_{i,mo} \cdot p^*}{RT} 10^6$. La constante general de los gases debe tener unidades de atm.m^3·K^{-1}·mol^{-1} o de Pa·m^3·K^{-1}·mol^{-1}, y la unidad de presión se puede dar en atm o en Pa.

Finalmente, en estas unidades, $K_p / m^3 \mu g^{-1} = \dfrac{f_{mo} \cdot RT}{\langle M_{mo} \rangle \cdot \gamma_{i,mo} \cdot p^* \times 10^6}$

Cualquiera que fuese la unidad en estas ecuaciones, el problema de mayor complejidad es la medida de los factores de actividad de las distintas especies en los films líquidos en las partículas.

CAPÍTULO 8
Tratamientos para la reducción de contaminantes. Tecnologías avanzadas de oxidación/reducción

8.1 Introducción

Las sociedades modernas y los procesos productivos conducen a la síntesis de nuevos compuestos químicos, para muchos de los cuales no se conoce su impacto directo, así como las posibles transformaciones que puedan experimentar una vez volcados al ambiente. Desde principios del siglo XX, el número de compuestos que han sido sintetizados pasa hoy en día de medio millón y aparecen unos 10.000 compuestos nuevos cada año. La evaluación del impacto siempre ha estado desfasada en el tiempo, a veces por décadas, si se le compara con la velocidad a la que se producen, ingresan y adaptan tanto a la vida diaria como a la actividad productiva en todas sus modalidades y facetas.

La incorporación de procesos modernos ecocompatibles o amigables con el ambiente, así como nuevas tecnologías de remediación es en sí mismo un desafío constante para la actividad científica básica y aplicada. En el campo de la química se están generando nuevas áreas de desarrollo, que se integran a la *Química Verde* o *Química Sustentable* (Norma Nudelman (Ed), (2004), *Química Sustentable*. UNL, Santa Fe). Estos avances impactan en la tecnología, que comienzan a acuñar el término de *"Tecnologías Verdes"*.

La química y la fisicoquímica han contribuido a introducir cambios en procedimientos y tecnologías asociadas con esta ciencia. Así, se pueden mencionar, entre otros, nuevas vías de síntesis, incluso para productos tradicionales, desarrollo de nuevos solventes y medios de reacción en condiciones supercríticas, reacciones en medios iónicos, sustitución creciente de reactivos peligrosos (empleo de ácidos sólidos en lugar de ácidos líquidos altamente corrosivos), empleo de los subproductos de reacción como materia prima en otros procesos tecnológicos, disminución y reducción de residuos generados, procedimientos y tecnologías modernas para la eliminación de contaminantes en aguas, suelos y aire, etc. La relevancia de estos estudios se pone de relieve por la permanente organización de congresos y eventos especiales que apoya la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), tal como puede consultarte en el sitio de este organismo (www.iupac.org).

Toda comunidad genera residuos, sólidos, líquidos y gaseosos o bien degrada los ambientes naturales, aún en regiones aisladas. La falta de controles o de tecnologías limpias se traduce en la generación de residuos urbanos e industriales que, muchas veces sin el tratamiento adecuado, alcanzan los recursos hídricos, los suelos, napas de agua subterránea, aguas de mar y la atmosfera. Una de las consecuencias es la alteración de los equilibrios naturales de los distintos ecosistemas y la salud humana.

El avance científico-tecnológico y de los progresos en la medicina y salud pública, impulsó a fines del siglo XIX y principios del siglo XX, la generación de procesos para el tratamiento sistemático de las aguas residuales. Sin embargo, razones culturales y geográficas, como por ejemplo, la existencia de grandes masas de aguas receptoras y/o extensiones de terrenos donde verter estas aguas, factores económicos, y problemas de educación tanto de la población como de los sectores generadores de grandes volúmenes de aguas residuales, así como la falta de políticas públicas y de decisiones en la gestión ambiental, demoró la puesta en marcha de sistemas para su tratamiento. Algo similar se aplica a las emisiones gaseosas, constituyendo este un aspecto de mucha relevancia en virtud de su potencial impacto en los cambios climáticos y sobre la salud.

Los recursos hídricos es uno de los activos relevantes para los habitantes de una región o de un país. El agua subterránea es un suministro confiable y de menor costo que los provenientes de las aguas superficiales y se consume en grandes volúmenes para aplicaciones domésticas y agrícolas.

Sin embargo, no es un bien accesible a todo el mundo. Más de mil millones de personas carecen de agua potable y más de dos mil millones no siempre acceden a aguas con niveles de tratamiento adecuados. Una consecuencia importante es que más de 4000 niños mueren por día por enfermedades transmitidas a través por aguas de mala calidad, con volúmenes de contaminación fecal elevados.

Características del agua ultrapura y de consumo

Algunas características de agua pura y de consumo están resumidas en la Tabla 8.1,

Tabla 8.1: Parámetros asociados con aguas de consumo y agua pura

	Agua pura/ultrapura	Agua de consumo de red
Resistividad (Mohm·cm)	18,2	---
Partículas/L (<0,1 mm)	<100	---
Carbono orgánico total (TOC/ppb)	<5	5000
Bacterias/100 mL	<0,1	<30
Sílice (ppb)	<3	3000
Boro (ppb)	<3	40
Na^+ (ppb)	<0,01	3000
K^+ (ppb)	<0,02	2000
Cl^- (ppb)	<0,02	10000
Br- (ppb)	<0,02	
NO_3^- (ppb)	<0,02	
SO_4^{-2} (ppb)	<0,1	15000
Iones Totales (ppb)	<0,1	<10000

Cualquier tratamiento de aguas residuales debe conducir a parámetros de calidad como los indicados en la Tabla 8.1.

8.2 Tratamiento de aguas

El rápido y creciente desarrollo de la economía puede ir asociado a un incremento en la contaminación del agua convirtiéndose en un problema grave que afrontan muchas sociedades modernas.

La fracción líquida de los desechos acuosos es lo que se denomina *aguas residuales*. Desde el punto de vista de las fuentes de generación un agua residual puede definirse como el conjunto de los residuos líquidos procedentes tanto de residencias como de instituciones públicas, establecimientos industriales y comerciales.

Los líquidos residuales provenientes de la actividad industrial suelen contener distintos tipos de compuestos que provienen de industrias del cuero, electroquímica, alimentarias, etc. Estos líquidos son contaminantes con efecto sobre la biota y la calidad de los cuerpos de agua sobre los que se vuelca. Por otro lado, cuando el agua se emplea en procesos de lavado, refrigeración directa, etc se habla de aguas residuales de proceso, que contienen un menor porcentaje de de contaminantes aunque los volúmenes de este tipo de agua puede ser hasta unas 50 veces mayor que la de los líquidos residuales.

Las aguas que se emplean en procesos de refrigeración, suelen estar libres de sustancias pero contribuyen a la contaminación térmica.

Las aguas contaminadas pueden ser eficientemente tratadas en plantas biológicas convencionales. Sin embargo, existen contaminantes que son refractarios a los tratamientos biológicos como así también a los tratamientos normales de oxidación o son cinéticamente lentos o resultan ser altamente tóxicos para los tratamientos biológicos convencionales.

Estas aguas residuales deben ser conducidas, en última instancia, a cuerpos de agua receptores o al mismo terreno.

Se ha estimado que unos 2 millones de toneladas de aguas residuales, desechos industriales y agrícolas se vierten en las aguas superficiales, provocando la contaminación de los recursos hídricos. La falta de saneamiento adecuado contribuye aún más a la contaminación del agua.

En los residuos urbanos generados por las sociedades modernas se ha incrementado la presencia de una categoría de contaminantes denominados emergentes, que incluyen desde nuevas familias de productos farmacéuticos de uso humano y veterinario (esteroides, hormonas, energizantes, disruptores endócrinos, anti-inflamatorios, antibióticos, bloqueadores beta, antidepresivos y antiepilépticos, etc.) hasta aquellos productos empleados para el cuidado personal (PPCP por sus siglas en inglés “Pharmaceuticals and Personal Care Products” , como los componentes de las cremas, cosméticos, desodorantes, perfumes, etc., la

nueva generación de plaguicidas y fertilizantes desarrollados en los últimos 20 años, agentes complejantes, surfactantes, nanomateriales, entre otros (V. Geissen, H. Mol. E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S. van de Zee & C. H. Ritsema, "Emerging pollutants in the environment. A challenge for water resource management", Soil and Water Conservation Research **3** (2015), 57-65). Por este motivo, tanto la diversidad como la heterogeneidad de los productos químicos volcados al ambiente plantea un desafío a las ciencias químicas y las ingenierías, para hallar respuestas específicas, evaluar procedimientos y tecnologías para la reducción y/o eliminación de contaminantes contenidos en el agua residual, identificar cuales resultan refractarios a los tratamientos convencionales, conocer cuáles deben ser los niveles permitidos para cada tipo de contaminante, etc. En consecuencia, el tratamiento de efluentes y desechos es una tarea que posee una complejidad intrínseca significativa a lo que se le debe sumar el potencial toxicológico sobre la biota que presentan los contaminantes que están presentes en los efluentes líquidos. No todo tipo de tratamiento conduce a la disminución de los contaminantes, y esto implica conocer cuáles persisten en concentraciones superiores a los permitidos.

Los desarrollos en la química orientada a la mejora tanto de la salud humana y como la animal han introducido medicamentos extensivamente empleados. Los metabolitos se excretan junto con el principio activo no metabolizado y los constituyentes no activos presentes en la formulación se excretan a las aguas de descarga urbana y llegan a las plantas de tratamientos de aguas residuales.

Los estudios analíticos (químicos-biológicos) de estas aguas urbanas permite observar patrones de consumo de estupefacientes en la población (cocaína, heroína, ácido lisérgico, cannabis, etc), así como drogas para el tratamiento de la hipertensión arterial, antibióticos, disfunción eréctil como el citrato de sildenafilo y otros fármacos relacionados, etc. Este campo de trabajo se lo conoce como "*Epidemiología de Alcantarilla"* tal como le define la *Red Española de Análisis de Aguas Residuales con fines Epidemiológicos* (www.esarnet.es).

Muchos de estos contaminantes no se degradan en las plantas de tratamiento convencional, por lo que son vertidos a las aguas superficiales (ríos, lagos) y de los barros generados en estos tratamientos, donde los compuestos no degradados quedan adsorbidos, expandiéndose a otros compartimientos ambientales, pudiendo alcanzar aguas subterráneas.

El desarrollo de nuevas técnicas de análisis ha permitido la detección de concentraciones extremadamente bajas ($ng \cdot L^{-1}$) en matrices muy complejas en estados líquido y sólido en las aguas residuales superficiales y subterráneas. Algunos fármacos pueden ser detectados en el músculo de peces de ríos en muy bajas concentraciones.

Si bien las concentraciones de muchos de estos fármacos en las aguas varía de región a región (Antonio Bernabeu García, Tesis 2012, Universidad Politécnica de Valencia, España), algunos ejemplos publicados en la literatura especializada y que son muy conocidos son la amoxilina (28-83 $\mu g \cdot L^{-1}$), cafeína 0,1-0,5 $\mu g \cdot L^{-1}$), carbamazepina (0,2 a 1,2 $\mu g \cdot L^{-1}$), diclofenaco

(0,3-0,9 μg·L^{-1}), ibuprofeno (0,28-2 μg·L^{-1}), progesterona (0,1 μg·L^{-1}), eritromicina (0,03-0,70 μg·L^{-1}), acido acetilsalicílico (0,05 μg·L^{-1}), prozac o fluoxetina (0,004 μg·L^{-1}).

En Argentina, desde principio de la década de 2010, se han realizado estudios en cursos de aguas receptores de efluentes cloacales generados en ciudades con distintos grados de urbanización habiéndose detectado concentraciones de 9 y 13 μg·L^{-1} en ibuprofeno y cafeína, y del orden de 0,5-0,7 μg·L^{-1} en carbamazepina, atenolol y diclofenaco han encontrado concentraciones por encima de 13 y 9 para la cafeína e ibuprofeno y entre 0,7 y 0,5 μg/L para el caso de carbamazepina, atenolol y diclofenaco (**(a)** Y. Elorriaga, D. Marino, P. Carriquiriborde, A.E. Ronco. Human Pharmaceuticals in Wastewaters from Urbanized Areas of Argentina. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 90 (2013), 397-400. **(b)** Y. Elorriaga, D. Marino, P. Carriquiriborde, A.E. Ronco., 2013b. Screening of pharmaceuticals in surface water bodies of the Pampas region of Argentina. Int. J. Environment and Health 6 (2013), 330-339)). Un ejemplo interesante son estudios preliminares en el curso del Río Uruguay, donde se producen vuelcos de aguas residuales con escaso a nulo tratamiento. En estos estudios, se han detectado algunos fármacos en los músculos de peces de importancia en la industria pesquera, detectándose valores de 140 a 250 ng.g^{-1} de atenolol, hallándose la mayor concentración en músculos del Dorado, especie muy apreciada para el consumo humano. La metformina, empleada para regular la glucosa en humanos, junto con la carbamazepina, son dos compuestos detectados en concentraciones de 28 y 56 ng·g^{-1} en músculos de la fauna ictícola. Finalmente, el sildenafil, componente activo del viagra, se halla presente en músculo de sábalo con mayor preponderancia que en otros peces en concentraciones del orden de 25 ng·g^{-1} (Macarena Gisele Rojo, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2016).

Contaminación en la cuenca de los ríos Matanza-Riachuelo, Argentina.

La contaminación de esta cuenca registra una historia de 200 años. Es un ejemplo típico de actividades empresariales en las orillas de ríos y arroyos, que fueron consideradas en su momento una expresión de los adelantos económicos de una región, pero después consideradas como fuente de serios problemas para los habitantes asentadas en dichos espacios. Los saladeros instalados en las orillas del Riachuelo desde principios del siglo XIX constituyen un ejemplo, que fueron motivo de orgullo para la sociedad de esa época hasta mediados de ese siglo. Algo similar puede hallarse en el siglo XX con el desarrollo del polo industrial en la región de Ensenada desde fines de la década de 1930.

Volviendo a la historia del Riachuelo, a fines de la década de 1820, los saladeros crecieron en una ubicación cercana a las instalaciones donde operaban los barcos que llegaban al Río de La Plata. Los residuos de las actividades, principalmente orgánicos, de los saladeros se volcaban al Riachuelo sin que existiese ninguna legislación que los reglamentara, siendo el mismo estado el que promovió hasta mediados de esa centuria la instalación y concentración de estos emprendimientos en la región de las Barracas del Sur. Lentamente, las aguas del Riachuelo fueron perdiendo calidad, por el volumen de residuos que se volcaban a sus aguas sin ningún tratamiento. Hacia fines de 1850, las aguas presentaban olores nauseabundos, y se las consideraba fuente de las distintas enfermedades registradas, entre ellas, el primer brote de fiebre amarilla registrado en Buenos Aires. No solo se afectaban las aguas que llegaban al puerto, sino que alcanzaba al aire, que, por registros de la época, lo hacía irrespirable. Ante tantos problemas asociados con la contaminación, las autoridades sanitarias de principios de 1860, cuyo responsable fuera Bartolomé Mitre, quien fuera luego presidente de la Nación, designó la primera comisión encargada de analizar el problema. El informe daba cuenta del color oscuro y sanguinolento de las aguas, del nivel de turbidez y la fetidez de las emanaciones sulfhídricas cuya mayor intensidad se detectaba en las áreas de los saladeros. La presencia de compuestos sulfurados, particularmente H_2S, sugerían la presencia de ácido sulfúrico en dichas aguas por el efecto de las aguas sobre las pinturas a base de plomo en las embarcaciones que navegaban el curso de agua. La fauna ictícola fue la que más sufrió los efectos de la contaminación y el incremento de las infecciones entre los habitantes.

Es notable, que aún con la información acumulada en casi más de 150 años, con los avances de las tecnologías de remediación, la cuenca Matanza-Riachuelos las distintas políticas ambientales aplicadas no han resuelto un problema de gran impacto en la población y en la biota (C.M. Birocco y L. C. Cacciatore, Ciencia Hoy, 17 (2007), 48-59).

Tipos de operaciones para el tratamiento de aguas

El tratamiento sistemático de las aguas residuales data de finales del siglo XIX y principios del siglo XX. En países donde se disponían de grandes masas de aguas receptoras y/o grandes extensiones de terrenos para la evacuación de las aguas residuales se retrasó considerablemente la puesta en marcha de sistemas de tratamiento de las mismas.

En el lenguaje típico del tratamiento de aguas se conoce como *operaciones unitarias* a aquellos métodos de tratamiento en los que predominan los fenómenos físicos, mientras que aquellos métodos en los que la eliminación de los contaminantes se realiza en base a procesos químicos o biológicos se conocen como *procesos unitarios* (procesos químicos unitarios y procesos biológicos unitarios).

En la actualidad las operaciones y procesos unitarios se agrupan entre sí para constituir los así llamados tratamiento primario, secundario y terciario (ó avanzado).

El ***tratamiento primario***, consiste en general, en el uso de operaciones físicas, como la eliminación de sólidos por sedimentación. Aquí se elimina una fracción de los sólidos en suspensión y de la materia orgánica del agua residual. El efluente del tratamiento primario suele contener una cantidad considerable de materia orgánica y una demanda biológica de oxígeno (DBO) alta. El efluente luego del tratamiento primario está listo para continuar con los tratamientos necesarios para asegurar la potabilidad del agua.

El ***tratamiento secundario*** consiste en procesos biológicos y químicos que se emplean para eliminar la mayor parte de la materia orgánica. Éste está encaminado a la eliminación de los sólidos en suspensión y de los compuestos orgánicos biodegradables, aunque a menudo se incluye la desinfección como parte del tratamiento secundario.

Debemos destacar que la eliminación de los nutrientes se hace en muchos casos necesaria ya que si el cuerpo de agua receptor es confinado puede crear o acelerar procesos de eutrofización (enriquecimiento de las aguas con nutrientes. La eutrofización se puede acelerar mediante la adición de nutrientes por parte del hombre). Así mismo en muchos cuerpos de agua la nitrificación limita los recursos de oxígeno o bien se produce la proliferación de plantas acuáticas. Los principales nutrientes contenidos en las aguas residuales son nitrógeno y fósforo, y su eliminación puede llevarse a cabo mediante procesos químicos, biológicos o la combinación de ambos. En muchos casos la eliminación de nutrientes se realiza en combinación con el tratamiento secundario.

En el ***tratamiento terciario*** se emplean combinaciones adicionales de los procesos y operaciones unitarias con el fin de eliminar otros componentes (tradicionalmente nitrógeno o fósforo) cuya reducción con el tratamiento secundario no es significativa.

El término tratamiento avanzado, tiene, por supuesto, varias definiciones. Un ***tratamiento avanzado*** es aquel que provee un nivel de tratamiento, más allá del tratamiento secundario convencional, para la eliminación de constituyentes de las aguas residuales que merecen especial atención como los nutrientes y los compuestos tóxicos. Los procesos y/o operaciones unitarias empleadas habitualmente en los tratamientos avanzados son la coagulación química,

floculación y sedimentación seguida de filtración y carbón activado. Para la eliminación de iones específicos y para la disminución de sólidos disueltos se emplean métodos menos comunes como el intercambio iónico o la ósmosis inversa. Actualmente han cobrado mucha importancia las aplicaciones fotoquímicas y/o fotoasistidas.

Se han realizado muchos estudios respecto a su remoción en las plantas de potabilización de agua y plantas de tratamiento de aguas residuales. Así, la adsorción con carbón activado como parte de las plantas de tratamiento es un proceso que, desde hace unos 25 años, es objeto de una investigación intensiva, por ser un proceso que no genera productos tóxicos o farmacológicamente activos(A. Katsigiannis, C. Noutsopoulus, J. Mantziaras & M. Gioldasi, *"Removal of emerging pollutants through granular activated carbon"*, Chemical Engineering Journal, **280** 2015, 49-57).

Hay que destacar que la mayoría de las operaciones y procesos unitarios empleados en el tratamiento de las aguas residuales constituyen un área de una intensa y continua investigación.

Además de las innovaciones y mejoras en los métodos de tratamiento convencionales se están investigando y desarrollando métodos de tratamientos y tecnologías alternativas. A pesar que la mayoría de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual pueden ser tratados usando métodos convencionales está creciendo el número de compuestos que no son susceptibles de ser eliminados siguiendo dichos procedimientos.

Los ***tratamientos convencionales de origen químico o biológico*** no siempre son aplicables, pues existen sustancias que son refractarias a los mismos ya sea porque son difíciles de oxidar o porque su toxicidad es de tal magnitud que hace imposible el cultivo de microorganismos para su degradación.

Debido a la naturaleza cambiante de las aguas residuales se está intensificando el estudio del tratamiento de dichas aguas, especialmente en relación con algunos compuestos específicos. Tales estudios son de especial importancia a la hora de proponer y desarrollar nuevos métodos de tratamiento.

Una forma eficiente y no convencional de eliminar compuestos refractarios puede basarse en la generación de especies muy reactivas y poco selectivas capaces de reaccionar con la materia orgánica y transformarla en compuestos más oxidados o mineralizarla completamente a CO_2 y H_2O. Eventualmente, la extensión de la degradación podría llevarse a niveles tales que, a partir de un material muy tóxico, se reduzca su capacidad biocida a niveles tales que se convierta en compatible con los tratamientos biológicos, normalmente mucho más económicos.

De manera general, la aplicación de distintos tipos de técnicas o tecnologías tiene por objetivos la eliminación de contaminantes, su abatimiento a niveles recomendados o permitidos por las legislaciones vigentes de cada país o eventualmente la recuperación de los contaminantes de alto valor agregado.

Estas son técnicas que se aplican desde hace mucho tiempo, y varias de ellas, con el aporte de nuevos conocimientos, continúan siendo de gran utilidad en el tratamiento de aguas residuales.

La reducción de contaminantes en efluentes se clasifica en dos grandes tipos

- ***no destructivas*** (adsorción sobre carbón activado, desorción o stripping, extracción en fase líquido con disolventes, filtración con membranas selectivas, etc). En general, este tipo de procedimiento constituye una etapa anterior de preconcentración para, a posteriori, someter a la muestra a su destrucción por vía química.

- **destructivas** (remediación biológica aeróbica o anaeróbica, oxidación química, incineración, oxidación húmeda no catalizadas, o mediante el empleo de catalizadores, de condiciones supercríticas, procesos avanzados de oxidación, etc). En este tipo de procesos, la oxidación no siempre requerirá la mineralización completa de la sustancia, y en este caso, se busca que el resultado del tratamiento pueda **(a)** ser sometido a técnicas biológicas de remediación **(b)** ser descargado en cuerpos de agua sin generar problemas toxicológicos en la biota. La incineración es el procedimiento empleado en aguas con una carga orgánica elevada (medida por su DBO o DQO). Finalmente, los procesos de oxidación avanzados se aplican en muestras que poseen una baja concentración del contaminante y que son refractarios o poseen una alta toxicidad para tratamientos biológicos.

8.2.1 Tecnologías convencionales para el tratamiento de efluentes

Entre los tratamientos convencionales, una etapa importante es la eliminación de la materia en suspensión que puede estar constituida por partículas de tamaños variables, incluyendo suspensiones coloidales. Entre estas se incluyen la sedimentación, la filtración, flotación, y coagulación, cuyos aspectos generales se describen a continuación.

- ✓ La ***sedimentación*** aprovecha la acción de la gravedad, y las partículas de mayor tamaño se depositan en el fondo del equipo decantador. Para cada tipo de situación existen distintos tipos de decantadores que deben ser elegidos al momento de aplicar este procedimiento.
- ✓ La ***filtración*** es una operación física que se basa en hacer pasar el agua a tratar a través de un medio poroso como la arena, tierra de diatomeas, etc. Se usa para tratar aguas potables o las que serán reutilizadas con otros fines.
- ✓ En la ***coagulación o floculación***, se busca eliminar partículas coloidales de dimensiones entre el μm y el nm. Estas dispersiones coloidales son muy estables, y al ser partículas que están cargadas positiva o negativamente, por las repulsiones electrostáticas, presentan una velocidad de sedimentación muy baja. En estos sistemas, la ley de Debye-Hückel permite entender el efecto de la concentración salina sobre el radio de Debye asociado a cada partícula coloidal. El aumento de la fuerza iónica trae aparejado una disminución de esta distancia, incrementando el apantallamiento de las cargas de estas partículas, hecho

que favorece las fuerzas de van der Waals, permitiendo la coagulación de los coloides. Por tal motivo, el agregado de iones de valencia elevada favorece este proceso, como es el caso de sales de Fe^{+3} y de Al^{+3}.

La *coagulación* se emplea en el tratamiento de aguas residuales urbanas, potables e industriales. Se pueden emplear polielectrolitos no iónicos, aniónicos o catiónicos. Entre los primeros se cuentan las poliacrilamidas, entre los segundos los ácidos poliacrílicos y finalmente las polivinilaminas para el tercer grupo. En general, se requieren concentraciones menores que en el caso de las sales que contienen los iones ya mencionados.

El poder coagulante de los iones y/o polielectrolitos depende fuertemente de la valencia de los iones de las sales y de la carga de los coloides. Por ejemplo, el NaCl, ambos iones con cargas unitarias, afectan en la misma extensión coloides positivos y negativos. Pero el Na_2SO_4 tiene un poder coagulante por acción de la carga del anión sulfato que es unas 30 veces mayor que el Cl^-. Pero es una 1000 veces mayor en el caso del anión fosfato en el Na_3PO_4. En el caso de los coloides de carga negativa, el poder coagulante del ión Al^{+3} es unas 300 veces mayor que el correspondiente al ión Mg^{+2} en sus sales con aniones monovalentes. Por estos motivos, una sal como el $Al_2(SO_4)_2$ es más eficiente que otro tipo de sales comunes.

- ✓ La ***precipitación por vía química*** es uno de los métodos más comunes y efectivos en estos tipos de tratamientos. Se emplea en la mayoría de las instalaciones de galvanoplastía para tratar las aguas residuales, donde los metales, como Cu^{+2}, Cd^{+2}, Pb^{+2}, Co^{+2}, Zn^{+2}, etc., en su gran mayoría de alta toxicidad, precipitan como hidróxidos insolubles, carbonatos o sulfuros, principalmente. Los precipitados pueden ser separados por filtración y/o sedimentación. Tanto el pH de trabajo como el tiempo de tratamiento y la eficiencia del tratamiento varía de sistema a sistema.

  La eliminación de material disuelto se puede llevar a cabo mediante el agregado de reactivos precipitantes. Los álcalis frecuentemente empleados son Ca $(OH)_2$, NaOH, Na_2CO_3, Na_2S principalmente. Se emplean con frecuencia sales de Ca^{+2} por su capacidad para formar sales insolubles con numerosos aniones polivalentes, como PO_4^{-3}, SO_4^{-2}, etc.

Otros tipos de procesos tienen base electroquímica y de intercambio iónico:

- ✓ Los ***métodos electroquímicos***, a pesar de los costos de operación asociados con el empleo de energía eléctrica para producir las reacciones en el cátodo y en el ánodo durante la electrólisis, su selectividad y disponibilidad de técnicas lo hacen una herramienta adecuada para ser aplicada en procesos de eliminación de especies disueltas en agua. Otras ventajas provienen de inducir procesos de electrocoagulación, electrofloculación por ejemplo sin necesidad de incorporar reactivos químicos.

- ✓ El ***intercambio iónico*** emplea resinas de intercambio iónico que permiten retener iones presentes en el agua. Se emplea en procesos de desmineralización y de intercambio de iones como Ca^{+2} y Mg^{+2} por iones que no generen durezas en las aguas. En la desmineralización de aguas se suelen emplear zeolitas, que después de agotadas, pueden volver a recuperarse para nuevos tratamientos.

Otras de las técnicas utilizadas en los tratamientos convencionales son:

- ✓ ***Adsorción:*** se basa en la retención de una sustancia (adsorbato) disuelta en una solución o en la fase gaseosa, sobre la superficie de un sólido (adsorbente). El proceso de adsorción es un método eficiente, adecuado y económico para el tratamiento de aguas residuales. Los dispositivos/reactores son de diseño sencillo, una alta eficiencia de remoción y los adsorbentes pueden ser regenerados para su reutilización. Distintos aspectos del fenómeno de adsorción fueron discutidos en capítulos previos

  El uso de *carbón activado* se ha extendido en el tratamiento de aguas, por lo que se ha registrado un número significativo de publicaciones relacionadas con este adsorbente. Se puede emplear para eliminar contaminantes inorgánicos, pero hay inconvenientes por la interferencia de materia orgánica, compuestos para los cuales el carbón activado presenta una alta afinidad.

  Hay dos formas clásicas de utilización de carbón activo, con propiedades diferentes y utilizado ***(a)*** granular y ***(b)*** en polvo.

  El *carbón activado granular* se emplea, en general, en procesos de eliminación de compuestos orgánicos, que se hallan en bajas concentraciones, aunque confiriéndole mal olor y gusto al agua, aún después de los tratamientos biológicos. El carbón activado puede emplearse para tratar aguas con especies tóxicas. El problema que puede presentar es la regeneración del adsorbente.

- ✓ ***Desinfección***: este tipo de tratamiento se emplea cloro o derivados de cloro como el hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio y el dióxido de cloro como los más comunes. Como método es uno de los más antiguos y de un amplio empleo, y adecuadamente aplicado es seguro, efectivo y práctico para eliminar microorganismos peligrosos para la salud. El Cl_2 es el desinfectante más empleado, pero su eficiencia se ve afectado por la presencia de compuestos orgánicos, amonio con el que reacciona formando cloraminas, la presencia de algunos iones como el Fe^{+3}, Mn^{+2}, etc. Un problema a tener en cuenta es el tipo de microorganismo y la cantidad presente en la muestra de agua a desinfectar.

  Si bien el cloro mantiene niveles razonables de concentración residual en la distribución de agua, es posible que en presencia de la materia orgánica puede conducir a la formación de clorohalometanos que se engloban en la designación de trihalometanos (es tal la importancia de estos compuestos que se encuentran regulados en el Código Alimentario Argentino para agua potable, con un límite permitido de $100 \mu g.L^{-1}$). Entre estos se han detectado cloroformo, dibromoclorometano, etc.

La concentración de cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito depende del pH. A pH < 2, la forma predominante es la de cloro Cl_2 disuelto (a 25°C, su concentración está regulada por su constante de Henry, K_H=6,6×10^6 atm·L·mol^{-1}, y la constante de equilibrio de la reacción de hidrólisis $Cl_2(aq)+H_2O \Leftrightarrow HClO + H^+ + Cl^-$. Esta es, en sí misma, una reacción de desproporción, cuya constante de equilibrio varía con la temperatura, pero toma el valor K_d=3,944×10^{-4} a 25 °C (**(a)** R.E . Connick & Y. Chia, *The Hydrolysis of Chlorine and its Variation with Temperature,* J. Am. Chem. Soc., **81** (1959), 1280–1284 **(b)** Ma. B. Guilliard, Tesis, Facultad de Ingeniería Química, UN Litoral, (2015)). A pH > 3, la concentración de Cl_2 es despreciable frente a la del HClO y en concentraciones de Cl^- < 1 g·L^{-1}. A bajas concentraciones de Cl_2, la hidrólisis ocurre hasta completarse en tiempos del orden o menores al segundo, siendo este un factor que determina el uso de la cloración directamente en el tratamiento de aguas. Por su parte, el ácido hipocloroso se disocia de acuerdo a la reacción $HClO \Leftrightarrow ClO^- + H^+$ cuyo pK_a=7,5 a 25 °C. De esta manera, a pH=8, del orden del 75% se halla bajo la forma de ClO^- y el 25% restante como HClO, como las dos formas predominantes del desinfectante. El aumento de la fuerza iónica del medio trae aparejado una disminución del pK_a.

La elección de las condiciones de operación y de costo determina la cantidad de la forma de cloro a emplear en los procesos de desinfección. La [HClO] depende de cuál será su uso. Para fines domésticos, se trabaja con concentraciones del orden de 2 al 5%, mientras que con fines industriales esta concentración varía entre el 9 y el 15%. El NaClO se degrada lentamente en NaCl y clorato de sodio (ClO_3Na), reacción que depende de la temperatura, el pH, la radiación UV, así como la presencia de iones metálicos como Fe^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2} y Co^{+2} lo cuales actúan como catalizadores.

Un parámetro importante en procesos de desinfección es la ***demanda de cloro***, medida como la diferencia entre la concentración inicial y la residual de cloro. Este parámetro depende de la presencia de materia orgánica natural, compuestos orgánicos nitrogenados, amoníaco, sales de hierro, manganeso, etc. La concentración de cloro a agregar definirá en una planta de tratamiento la concentración de cloro residual para garantizar la inactividad de coliformes, pero a la vez evitar la formación de trihalometanos.

El tipo de agua a tratar define la concentración de cloro a emplear. Las aguas que se encuentran en reservas naturales superficiales y subterráneas, antes ingresar a plantas de tratamiento, se llaman en aguas crudas. Un agua cruda (o bruta) debe ser sometida a distintos tipos de análisis para que se considere potable. Entre estos análisis hay que evaluar la turbiedad, determinar si hay patógenos y compuestos tóxicos. Para un agua cruda de buena calidad, la demanda de cloro es inferior a 5 g·m^{-3}. Cuando la calidad no reúne esos requisitos se emplean entre 10-12 g·m^{-3} y para aguas de mala calidad se trabajan con una demanda superior a los 20 g·m^{-3}. En todo caso, debe controlarse la formación de subproductos de cloración que deben ser eliminados antes de ser empleada para el consumo a través de las redes públicas.

Por último, un grupo de técnicas utilizadas en el tratamiento convencional son los ***tratamientos biológicos*** que emplean microorganismos, y en particular bacterias, para eliminar componentes no deseados presentes en agua. Estos microorganismos tienen actividad metabólica sobre los contaminantes, por ejemplo, sobre suelos contaminados con hidrocarburos aromáticos polinucleares originados en las empresas petroleras.

En general, estos constituyentes deben ser biodegradables y se emplean tanto para el tratamiento de aguas de origen urbano como industriales.

Los compuestos orgánicos metabolizados son la fuente de energía y de carbono necesarios para el crecimiento microbiano, pero también se requieren nutrientes que contenga P y N. En estos procesos ocurrirán reacciones redox, por lo que dependiendo de las condiciones las transformaciones, visto por la capacidad de ceder o ganar electrones, podrán ser, básicamente, aeróbicas, anaeróbicas o anóxicas.

En los ***procesos aeróbicos***, el aceptor de electrones es el O_2. Los rendimientos son elevados y generan fangos activos. En los procesos anaeróbicos, el aceptor de electrones es normalmente el CO_2, también puede ser la materia orgánica formando CH_4. Finalmente, los ***procesos anóxicos*** donde el anión nitrato es la especie activa, y al transformarse puede generar N_2 (*desnitrificación*).

Relevancia de los humedales para el tratamiento de aguas naturales

El concepto de *humedales* es amplio y la preservación de estos espacios está regido por el *Convenio de Ramsar* (Irán, 1971). La aplicación de este convenio, cuyo objetivo es *la conservación y uso racional de los humedales implementando acciones locales, regionales e internacionales, contribuyendo al desarrollo sustentable en todo el mundo*, es en la actualidad muy importante porque estos espacios están amenazados por la actividad humana.

En el marco de este convenio, un humedal es una zona que "*está temporal o permanentemente inundada, regulada por factores climáticos y en constante interrelación con los seres vivos que la habitan*". En esta definición, pueden incluirse zonas ribereñas o costeras, superficies cubiertas de aguas (natural o artificial), permanentes/temporales/estancadas o corrientes, dulces ,saladas o extensiones de agua marina cuya profundidad no exceda los seis metros en marea baja. Se pueden incluir islas o extensiones de agua marina de una profundidad superior a los seis metros en marea baja cuando se encuentran dentro de un humedal (Artículos 1 y 2 del Convenio de Ramsar). Para mayores detalles se puede revisar el documento contenido en *https://es.wikipedia.org/wiki/Humedal*.

En Argentina, el convenio entró en vigencia en mayo de 1992, habiendo sido actualizado en julio de 2011.

8.2.2 Tratamientos no convencionales: Tecnologías o Procesos Redox Avanzados

Tal como se indicara, existen contaminantes que son refractarios a los procedimientos convencionales clásicos por lo que su permanencia resulta inadecuada para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o para el uso ulterior del efluente tratado.

Por ejemplo, la oxidación

$$\text{2,3-diclorofenol (aq)} + 6\ O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + H_2O(L) + 2HCl(aq)$$

es una reacción termodinámicamente espontánea pero cinéticamente lenta. En consecuencia, es un compuesto refractario a los procesos de oxidación, siendo un excelente sustrato para la aplicación de los procesos avanzados de oxidación (PAOs).

En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas ***Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación*** (TAOs, PAOs). En la Tabla. 8.2 se muestran a grandes rasgos los distintos tipos de tratamientos aplicados en el marco de estas tecnologías.

Tabla 8.2: Descripción de distintos tipos de procesos para el tratamiento de aguas

POAs				
Procesos homogéneos				Procesos heterogéneos
Consumo de energía			**Térmico**	Ozonización catalítca
UV/vis	Ultrasonido (US)	Energía eléctrica	O_3 en medio alcalino (pH>11)	Ozonización fotocatalítca
O_3/UV	O_3/US	Oxidación electroquímica	O_3/H_2O_2	Fotocatálisis
H_2O_2/UV	H_2O_2/US	Oxidación anódica	H_2O_2/catalizador	
O_3/H_2O_2/UV		Electro Fenton	Peroxidisulfato	
Foto Fenton Fe^{2+}/H_2O_2/UV				

La gran mayoría de estas tecnologías pueden aplicarse a la remediación, oxidación química in situ (ISCO) y detoxificación de aguas especiales. Las instalaciones donde se llevan a cabo suelen alcanzar la mediana escala.

Este conjunto de tecnologías puede basarse en procesos no fotoquímicos y aquellos que implican el uso de la luz o en general la radiación electromagnética. Ambos métodos emplean la capacidad oxidante de radicales, en particular el $HO^{\bullet}$. Se diferencian entre sí por la forma en que se generan estos radicales. De mucho interés, son aquellas que combinan ozono, peróxido de hidrógeno, radiación UV y fotocatálisis.

Dichos procesos de base fisicoquímica producen transformaciones irreversibles en la estructura química de los contaminantes a eliminar generando especies radicales normalmente inestables que reaccionan formando otros tipos de radicales hasta generar especies estables o bien hasta la mineralización completa de la sustancia. Estos cambios estructurales y la generación de intermediarios oxidan la materia orgánica. Entre estos intermediarios, juega un papel central el radical hidroxilo ($HO\bullet$) que es un oxidante inespecífico y muy eficiente para iniciar el proceso de oxidación de la materia orgánica. La baja especificidad y alta reactividad es la base de su uso extendido para eliminar contaminantes refractarios en aguas. Esta

especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6-10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3.

La capacidad de oxidación de distintos tipos de intermediarios se presenta en la Tabla 8.3, los que están ordenados por su potencial de oxidación. A excepción del flúor, el radical $HO^•$ posee un potencial redox elevado.

Tabla 8.3: Potencial de oxidación de distintas especies reactivas de interés ambiental

Oxidante	Potencial de oxidación (V) a 25°C
$F^•$	3,03
$HO^•$	2.80
O (^{1}D)	2.42
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
$H2O^•$	1,78
$MnO_4^{•-}$	1,68
ClO_2	1.50
Cl_2	1.36
O_2	1.23

Destino de los radicales $HO^•$

Los radicales $HO^•$ generados por distintos mecanismos pueden experimentar distintos procesos con los constituyentes presentes en el medio. Estos pueden agruparse en general de la siguiente manera:

- Abstraer H de compuestos alifáticos, generando radicales susceptibles de reaccionar con el O_2 presente formando radicales peróxidos, de reactividad variable, que puede conducir a su mineralización completa (formar CO_2 y ácidos inorgánicos, dependiendo de si existen sustituyentes halogenados, etc).

$$HO^• + RH \longrightarrow H_2O + R^•$$

$$R^• + O_2 \longrightarrow RO_2^• \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

- Adicionarse a dobles enlaces en alquenos, por ejemplo, o compuestos aromáticos, generando nuevos radicales que pueden conducir a productos (mineralizarse completamente o bien formar subproductos, de toxicidad variable).

$$HO^• + Ar \longrightarrow HOAr^• \longrightarrow \text{Productos}$$

- Sufrir reacciones de transferencia de electrones, generando radicales cationes, que en agua son inestables, y en consecuencia experimentar distintas reacciones para generar productos.

$$HO^• + RX \longrightarrow HO^- + RX^+$$

$$RX^+ \longrightarrow \quad \longrightarrow \text{Productos}$$

Procesos de oxidación no fotoquímicos y de base fotoquímica

En las **técnicas fotoquímicas** que recurren al empleo de la radiación electromagnética abarcan desde el uso de la región del ultravioleta del vacío (VUV) hasta las microondas. Estos pueden ser procesos homogéneos o heterogéneos y una de los objetivos es incrementar el aprovechamiento de la radiación solar por problemas económicos.

Algunos de estos procesos abarcan el empleo de:

- ✓ radiación ultravioleta del vacío, VUV, método fotoquímico que fotoliza el H_2O, generando distintos radicales $HO^{\bullet}$ (oxidante) y $H^{\bullet}$ (reductor) entre otros.
- ✓ radiación ultravioleta (UV)
- ✓ UV/peróxido de hidrógeno
- ✓ UV/O_3
- ✓ Foto-Fenton

Entre las principales ventajas y desventajas de estos métodos son las siguientes:

- o Hay transformación de las sustancias contaminantes
- o Son adecuados para procesos de pretratamientos a los métodos convencionales cuando los contaminantes son refractarios a estos. Es importante conocer si los subproductos de oxidación sean tóxicos previamente al paso convencional.
- o Es posible alcanzar la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- o No se generan barros que requieran de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- o Sirven para tratar contaminantes en bajas concentraciones de manera que la radiación penetre en el reactor fotoquímico (o fotorreactor).

Una de las principales desventajas es el consumo de sustancias de alto costo y/o energía eléctrica. En algunos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración). Además, pueden originarse subproductos de mayor toxicidad que las sustancias a degradar. Por este motivo, se debe controlar el contenido orgánico total del sistema tratado.

En los **procesos no fotoquímicos** se emplean especies químicas que producen algún intermediario radical muy reactivo. Aquí se incluyen

- ✓ Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
- ✓ Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)
- ✓ Procesos Fenton térmico (Fe^{2+}/H_2O_2)
- ✓ Oxidación electroquímica
- ✓ Oxidación química con peroxidisulfato
- ✓ Ultrasonido combinado o no con O_3 o H_2O_2

- **Ozonización en medio alcalino**

Desde el punto de vista químico, el ozono es un agente electrofílico eficaz. La alta reactividad de la molécula de ozono está estrechamente vinculada a su estructura electrónica, que le confiere propiedades tanto electrofílicas como nucleofílicas, pero en menor extensión. Es un compuesto biocida por lo que se le emplea como desinfectante de manera similar al cloro, pero sin formar trihalometanos. Su uso se ha extendido como un agente complementario en plantas de operaciones unitarias de agua para uso domiciliario como en aguas residuales de origen industrial, ya que permite eliminar contaminantes en concentraciones muy bajas, del orden de los ppb.

La solubilidad del ozono es unas diez veces mayor que la del O_2. Así, a 10° y 20°C, la solubilidad en agua es de 775 y 575 mg. L^{-1} respectivamente. Aunque es muy tóxico, su olor irritante puede ser detectado en concentraciones 10 a 20 veces menores que los requeridos para producir daño aún en tiempos prolongados de exposición. El O_3 es inestable en agua, descomponiéndose con un tiempo de vida media de 8 minutos. El proceso ocurre en una serie de reacciones que generan radicales, entre los cuales se cuenta el $HO^\bullet$. En medio alcalino se incrementa la velocidad de descomposición y en consecuencia la producción de radicales. En este medio, hay dos vías principales, la reacción directa del O_3 con la materia orgánica y la indirecta, que transcurre a través del $HO^\bullet$.

Una gran desventaja de este método es la generación de O_3, formado normalmente a partir del aire o a partir de O_2. En el primer caso, el consumo de energía es del orden de unos 25 kWh por cada kg de O_3 producido, pero se reduce a la mitad si la fuente es O_2.

El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de la reacción lenta y selectiva, $O_3 + S \rightarrow \text{Pr}oductos\ de\ oxidación$. Este proceso puede tener lugar tanto en medio ácido como alcalino. Ejemplos de este tipo de reacciones son los compuestos orgánicos no saturados. Las constantes de velocidad de estas reacciones bimoleculares se hallan entre 1 a 100 $M^{-1}s^{-1}$.

En medio alcalino, el O_3 produce radicales $HO^\bullet$ y $HO_2^\bullet$, según el proceso global

$$O_3 + H_2O \rightarrow 2HO^\bullet + HO_2^\bullet + 2O_2 \qquad k \approx 10^8 - 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$$

La ozonización es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos.

Existen sin embargo compuestos refractarios, como los ácidos acético y oxálico, productos de oxidación intermedia en ozonización y otros procesos de hidroxilación, que resisten la mineralización. La materia orgánica reaccionará, por lo tanto, por una combinación de ambas reacciones, dependiendo de la composición del agua tratada, del pH y de la dosis de ozono.

La presencia de los aniones CO_3^{-2} y HCO_3^- interfieren con el radical $HO^\bullet$, generando otros radicales de distinta reactividad.

$$HO^\bullet + HCO_3^- \rightarrow CO_3^\bullet + H_2O \quad \text{y} \quad HO^\bullet + CO_3^{-2} \rightarrow CO_3^\bullet + HO^-$$

Una ventaja de este método es que el ozono se transforma sólo en O_2 y H_2O. El proceso destruye gustos y olores generados por distintas sustancias, como los fenoles, clorofenoles y aceites.

Como los compuestos orgánicos tratados con este reactivo producen aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, la ozonización es un buen pretratamiento para procesos biológicos, y versátil para técnicas combinadas. No produce trihalometanos (THM) u otros compuestos clorados, uno de los principales problemas de otros tratamientos como la cloración o el óxido de cloro, como fuera descrito previamente. Tampoco genera olores residuales como en los procesos de cloración.

Asimismo, el O_3 oxida sales ferrosas y de manganeso, destruye cianuros, sulfitos y detergentes.

Un aspecto interesante es la comparación de la eficiencia de la desinfección con Cl_2 y con O_3. En muestras que contienen 0,1·mg L^{-1} de Cl_2, se requieren 4 h para destruir 6×10^4 células de Escherichia coli, mientras que la misma concentración de O_3 requiere de 5 segundos para destruir el 99% de este tipo de coliforme. Otros estudios de campo muestran que en aguas filtradas previamente, 1 mg·L^{-1} de ozono reduce la carga de bacterias de 180 mg·mL^{-1} a menos de 1 mg·L^{-1} en 60 segundos, mientras que empleando la misma concentración de cloro reduce el mismo número de bacterias a 40 mg·L^{-1} en 5 minutos y a 2 mg·L^{-1} en 40 minutos (J. Lawrence & F. P. Cappelli, "*Ozone in drinking water treatment: a review*", The Science of the Total Environment*,* **7** (1977) 99-108 y la literatura allí citada).

En la Tabla 8.4 se listan valores de constantes de velocidad de los radicales $HO^\bullet$ y del ozono con distintos compuestos orgánicos.

Tabla 8.4: Constantes de velocidad (k en L mol^{-1} s^{-1}) del radical $HO^\bullet$ en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos genéricos.

Compuesto	$HO^\bullet$	O_3
Alquenos clorados	10^9-10^{11}	10^{-1}-10^3
Fenoles	10^9-10^{10}	10^3
Aromáticos	10^8-10^{10}	1-10^2
Cetonas	10^9-10^{10}	1
Alcoholes	10^9-10^9	10^{-2}-1
Alcanos	10^6-10^9	10^{-2}

Sin embargo, el uso de ozono no es trivial como el uso de un oxidante totalmente miscible con el agua, como el peróxido de hidrógeno, puesto que involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, siendo la transferencia de masa una etapa limitante en estos procesos, que requiere una agitación eficiente, además, una relación molar de 5 moles de O_3 por cada mol de contaminante para garantizar la destrucción o mineralización completa del mismo. Este aspecto relacionado con el diseño experimental agrega costos adicionales, además de los mencionados para producir O_3.

En la Tabla 8.5 se listan valores de constantes de velocidad para reacciones en fase acuosa entre compuestos orgánicos y el radical HO• a 25°C.

Tabla 8.5: Valores de constantes de velocidad para compuestos contaminantes

Compuesto	*k/10⁹ M⁻¹s⁻¹*	*Compuesto*	*k/10⁹ M⁻¹s⁻¹*	*Compuesto*	*k/10⁹ M⁻¹s⁻¹*
Benceno	7,8	p-Nitrofenol	3,8	Tricloroetileno	1,3
Nitrobenceno	2,9	o-Clorofenol	12	1,1,1-tricloroetano	0,020
2,6-Dinitrotolueno	0,75	Ácido Maleico	6,0	Diclorometano	0,022
Fenantreno	13,4	Ácido Fórmico	0,13	Lindano	5,8
Phenol	11	Glioxal	0,066	Atrazina	2,6
Ion fenóxido	9,6	Tetracloroetileno	2,6		

- **Ozono/H_2O_2**

El tratamiento con ozono y peróxido de hidrógeno da lugar a un ciclo de reacciones de descomposición en los que interviene el radical HO•. Por cada mol de O_3 se genera un mol de radial HO• de acuerdo con la reacción $2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HO^\bullet + 3O_2$. Esta reacción muestra que la ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno, al igual que la ozonización en medio alcalino ocurre a través del radical HO• como agente oxidante no selectivo. Las condiciones óptimas de operación requieren entre 1/3 a 1/2 de H_2O_2 en peso respecto al ozono.

La combinación entre estos dos reactivos, una de las técnicas más empleadas en tratamientos avanzados, permite reducir la resistencia de algunos contaminantes a su ulterior oxidación.

Desde el punto de vista químico, el H_2O_2 es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable, que dismuta con una velocidad máxima al pH de su pK_a=11,6. Algunos procesos de interés son los siguientes.

$$H_2O_2 \Leftrightarrow HO_2^- + H^+ \qquad pK_a = 11{,}6$$
$$HO_2^- \Leftrightarrow O_2^- + H^+ \qquad pK_a = 4{,}75$$
$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O \qquad E^\Theta = 1{,}78\,V$$

El H_2O_2 puede iniciar la descomposición de O_3 por transferencia de electrones. La reacción genera HO• consumiendo H_2O_2 y O_3, a través de un mecanismo de reacciones en cadena que se muestra a continuación. También se indican algunas constantes de velocidad experimentales:

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} + O_2$$

$$HO_2^{-} + O_3 \rightarrow O_3^{-} + HO_2^{\bullet} \qquad k = 2{,}8\times10^{6} \quad M^{-1}s^{-1}$$

$$O_2^{\bullet} + O_3 \rightarrow O_3^{-} + O_2 \qquad k = 1{,}6\times10^{9} \quad M^{-1}s^{-1}$$

$$O_3^{-} + H^{+} \rightarrow HO_3 + O_2 \qquad k = 5{,}2\times10^{10} \quad M^{-1}s^{-1}$$

$$HO_3 \rightarrow HO^{\bullet} + O_2 \qquad k = 1{,}1\times10^{5} \quad s^{-1}$$

$$O_3 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2 \qquad k = 1{,}1\times10^{5} \quad s^{-1}$$

$$O_3 + HO_2^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet} + 2O_2$$

El proceso es rápido pero de alto costo y permite tratar contaminantes orgánicos presentes en concentraciones del orden de los ppb, en condiciones de pH 7-8; trabajando con una la relación molar óptima $O_3/H_2O_2 \cong 2:1$. El proceso se acelera en medio alcalino.

El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc.

Es posible el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con percloroetileno, tricloroetileno, trans-1,2-dicloroetileno y tetracloruro de carbono, trabajando con una relación molar $H_2O_2/O_3 = 0{,}5$.

- **Tratamiento de aguas con el reactivo de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})**

Las primeras aplicaciones de la mezcla H_2O_2/Fe^{+2} en condiciones térmicas u oscuras como suele indicarse en algunas referencias, fue llevada a cabo por Henry J.H. Fenton (Inglaterra, 1884-1929), quien estudió la oxidación de ácido tartárico. El trabajo fue publicado en el Journal of the Chemical Society en 1893 y ampliado en 1894. Al ser elegido como miembro de la Royal Society, se reconoce su descubrimiento resaltando que "*el H_2O_2, aunque inactivo por sí mismo, en presencia de una sal de hierro (II) oxida al ácido tártrico, así como a otros ácidos similares, carbohidratos, etc*".

El Fenton térmico es un proceso catalítico que tiene lugar en condiciones homogéneas, en el cual, el agua oxigenada en presencia de una sal como $FeSO_4$, genera radicales de acuerdo con el siguiente mecanismo en la que se generan radicales $HO^{\bullet}$.

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + HO^{-} + HO^{\bullet} \qquad k = 53 - 76\ M^{-1}s^{-1}$$

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \qquad k = 0{,}02\ M^{-1}s^{-1}$$

$$Fe^{+2} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{+3} + HO^{-} \qquad k = 2{,}7\times10^{7} M^{-1}s^{-1}$$

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad k = 3{,}3\times10^{7} M^{-1}s^{-1}$$

$$Fe^{+2} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \rightarrow Fe^{+3} + H_2O_2 \qquad k = 1{,}2\times10^{6} M^{-1}s^{-1}$$

$$Fe^{+3} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{+2} + O_2 + H^{+} \qquad k = 2{,}0\times10^{4} M^{-1}s^{-1}$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad k = 2{,}0\times10^{6} M^{-1}s^{-1}$$

$$RH + HO^{\bullet} + H_2O \rightarrow RO^{\bullet} + H_3O^{+} \rightarrow productos\ oxidados$$

La velocidad de producción de radicales depende de la reacción entre el Fe^{+2} y el H_2O_2, siendo la concentración de iones ferrosos el factor que limita la velocidad de oxidación. El pH

también limita este proceso. A pH menores que 7, las especies relevantes son $(Fe(H_2O)_6^{+2}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^+$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2)$. A pH mayores que 6, el proceso se ve afectado por la formación de $Fe(OH)_2$ coloidal que inactiva la formación de radicales $HO^•$ pero no impide que el H_2O_2 se descomponga en O_2 y H_2O. A pH óptimo está entre 3 y 6. Una relación $Fe:H_2O_2$ adecuada oscila entre 1 al 10%.

En este mecanismo simplificado no se incluye al anión radical superóxido $O_2^{•-}$, aunque su pK_a = 4,8. Este radical presenta una reactividad menor que el $HO_2^•$ y a su vez, el hidroperóxido posee una reactividad menor que el $HO^•$.

Este esquema de reacción es un típico ejemplo de una reacción en cadena, donde los portadores de dicha cadena son $HO^•$ y el $HO_2^•$. Los reactivos secuestran a los intermediarios, reduciendo su concentración, compitiendo con la reacción de oxidación del contaminante.

El ion ferroso con H_2O_2 formando Fe (III) en segundos o minutos en exceso de H_2O_2. Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe (III)–H_2O_2, y que el reactivo de Fenton con exceso de H_2O_2 es esencialmente un proceso de Fe^{3+}/H_2O_2.

El proceso Fenton es efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehido. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados alifáticos. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO. También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. El reactivo Fenton es útil como para degradar compuestos no biodegradables y, en general, es una técnica conveniente como etapa de pretratamiento en soluciones con una DQO superior a 500 $mg{\cdot}L^{-1}$.

Las ventajas del método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe (II) y H_2O_2, es decir, necesita una alta concentración de Fe.

En el laboratorio, el agregado del ión ferroso se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas lo encarece, por lo que se emplea $Fe_2(NH_4)_2SO_4$, que contiene 20% de hierro activo. No se logra en estos casos, por lo general, la mineralización completa; se forman intermediarios resistentes al tratamiento, (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el HO•, y predomina la reacción improductiva. A veces, pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales, como quinonas, cuya presencia debe controlarse cuidadosamente.

En resumen, es un método de amplias aplicaciones en distintas industrias para generar aguas que puedan ser tratadas por otros procedimientos, pero requiere el empleo de Fe^{+2} como catalizador homogéneo que puede ser complejado por los ácidos orgánicos generados, se generan lodos de $Fe(HO)_2$ y es necesario regular el pH en un intervalo estrecho para que la eficiencia neta del proceso no se vea afectada.

- **Oxidación electroquímica**

Los procesos electroquímicos para la oxidación de contaminantes emplean energía eléctrica para iniciar la formación de radicales libres. En este tipo de proceso, los electrones se transfieren a la materia orgánica pero mediada por los radicales $HO^{\bullet}$ no siendo necesaria la introducción de otros reactivos en el sistema. En la oxidación anódica, los radicales $HO^{\bullet}$ se generan en el ánodo a partir de la oxidación del agua. En el cátodo, normalmente de grafito, se genera H_2O_2 a partir de O_2 que burbujea en la solución, esto es, $O_2+2H^+ \rightarrow H_2O_2$.

Si el proceso se realiza en medio ácido, el agregado de sales de Fe^{+2} incrementan el proceso, pues la mezcla se asimila al "caldo" Fenton ya descrito. La regeneración del ión ferroso ocurre por reducción directa del ión férrico en el cátodo.

Este proceso se denomina ***electro-Fenton***. El ánodo que se emplea suele ser requiere Pb/PbO_2 o Pt como soportes de los electrodos. Si se usa un ánodo de sacrificio de Fe, que provee cantidades estequiométricas de Fe para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como peroxicoagulación.

Estos métodos tienen la ventaja de mejorar la eficiencia de los procesos de degradación, no requieren agregados de reactivos, pero los electrodos se gastan durante la electrólisis y hay un costo de energía elevado. Las reacciones que tienen lugar en este procedimiento son las siguientes

$$\begin{array}{l} \qquad \textit{ánodo} \\ H_2O \rightarrow \left(HO^{\bullet}\right)_{ads} + H^+ \\ \left(HO^{\bullet}\right)_{ads} \rightarrow (O)_{ads} \rightarrow\rightarrow O_2 + H^+ + e^- \\ (O)_{ads} + O_2 \rightarrow O_3 \\ \qquad \textit{Cátodo} \\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \end{array}$$

En esta serie de ecuaciones químicas, $(O)_{ads}$ indica la presencia de átomos de oxígeno adsorbido.

Este tipo de procedimiento ha sido aplicado al tratamiento de una amplia variedad de contaminantes. Efluentes resultantes de la fabricación de tinturas contienen distintos tipos de colorantes, surfactantes, biocidas, solventes orgánicos solubles en aguas, etc. La técnica de oxidación electroquímica muestra que es posible la disminución del contenido orgánico total presente en las aguas residuales con una alta eficiencia en la corriente empleada. En estos procesos se han empleado electrodos de grafito dopado en boro.

Por su parte, empleando electrodos de Pt y aplicando potenciales de 8 V y a 50°C, el dinitrotolueno y el trinitrotolueno se degradan por la formación in situ de H_2O_2 con una reducción de la carga orgánica total.

La técnica Fenton puede llevarse adelante generando H_2O_2 por vía electroquímica mediante la reducción de O_2 sobre electrodo de carbono. Se conoce que distintos tipos de colorantes pueden ser degradados por esta vía pero se alcanza a reducciones del orden del 80% en el contenido orgánico total, pero en presencia de radiación UV el proceso es más eficiente.

- **Técnicas basadas en otros peróxidos: El anión peroxidisulfato**

El peroxidisulfato o persulfato se emplea en procesos de oxidación química in situ, técnica conocida como ISCO (***In* *S*itu *C*hemical *O*xidation**). En la química de este oxidante se hace referencia al "*persulfato activado*" por agregado de algún iniciador, asociando este término a los intermediarios reactivos (por ejemplo, $HO^{\bullet}$) para diferenciarlo de *persulfato no activado*, en el que no se emplean aditivos. Este compuesto se ha convertido en un oxidante viable para ser empleado en las técnicas ICSO, ya que es posible iniciar los procesos de oxidación mediante distintos métodos de activación y degradar distintos tipos de contaminantes.

La capacidad de formar radicales libres oxidantes por parte del persulfato activado ya sea térmicamente como en presencia de iones como por ejemplo Fe^{+2} o Mn^{+2}, lo convierte en una especie importante para los procesos de remediación al formarse el radical $SO_4^{\bullet-}$. La reacción química ocurre a través de una serie de reacciones de cadenas en la que participan distintos radicales libres. El peroxisulfato debe activarse para generar radicales $HO^{\bullet}$, lo que ocurre en medio fuertemente alcalino, en presencia de H_2O_2, sales de iones de metales de transición, en particular sales ferrosa.

Todas las reacciones en cadena se caracterizan por presentar una *etapa de iniciación*, donde se forman los radicales o portadores de la cadena, *de propagación*, donde se generan nuevos portadores y la *etapa o etapas de terminación*, donde se consumen los radicales. En este esquema se produce la oxidación de los contaminantes orgánicos presentes en el medio.

Las reacciones de propagación pueden afectar el balance de los radicales relevantes en el mecanismo de reacción. Si el pH del medio es alto, los iones HO- reaccionaran con el radical $SO_4^{\bullet-}$ formando radicales $HO^{\bullet}$ según la reacción $SO_4^{\bullet} + HO^{-} \rightarrow HO^{\bullet} + SO_4^{2-}$. Formalmente, el anión HO- actúa como una especie que secuestra radicales $SO_4^{\bullet-}$ por esta vía. El radical $SO_4^{\bullet-}$ es la especie dominante en la región de pH 2-4, mientras que el radical $HO^{\bullet}$ es dominante en la región de pH entre 7 y 9. El anión SO_4^{2-} puede propagar la cadena, pues si la concentración de sulfato es elevada al igual que la de radicales HO•, entonces $HO^{\bullet} + SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{\bullet} + HO^{-}$ por el carácter reversible de este par de reacciones.

Si en la reacción se generan radicales orgánicos R•, en presencia de O_2 del aire o disuelto en el agua, pueden generar radicales peróxido $RO_2^{\bullet}$ (R-O-O•) que generan una vía alternativa de propagación y eventualmente la degradación del contaminante.

El anión peroxidisulfato es un oxidante fuerte cuya fórmula molecular es $S_2O_8^{2-}$ y su estructura desarrollada (como ácido) se esquematiza a en la Fig. 8.1. Se señala el enlace *peroxo* susceptible de escindirse para generar dos radicales sulfato.

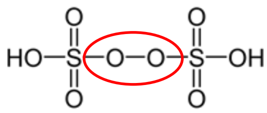


Fig. 8.1: Estructura molecular del peroxisulfato

La forma ácida de este compuesto fue descubierta por Marcelin Berthelot en 1878. El ión peroxidisulfato o peroxisulfato es un potente oxidante ($E^{\varnothing}$=2,1 V). En medio ácido, y en ausencia de activación, esta especie puede actuar como oxidante. Por otro lado, el radical libre sulfato $SO_4^{\bullet-}$ posee un potencial oxidante similar ($E^{\varnothing}$=2,6 V). La formación del radical sulfato se esquematiza en esta secuencia de reacciones

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{calor} 2SO_4^{\bullet-} \qquad \textit{activación térmica}$$

$$S_2O_8^{2-} + M^{n+} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} + M^{n+1} \qquad \textit{activación por iones}$$

$$SO_4^{\bullet-} + M^{n+} \rightarrow SO_4^{2-} + M^{n+1}$$

Para el caso en el que M^{n+} sea el ión ferroso, la constante de velocidad vale 8,3$M^{-1}s^{-1}$ a temperatura ambiente.

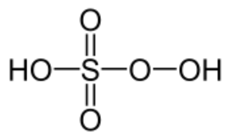
La reducción del radical anión sulfato posee un $E^{\varnothing}$=2,40 V.

El peroxidisulfato se presenta como $Na_2S_2O_8$ que es una sal sólida, por lo que es adecuado para las aplicaciones en el marco de las técnicas ISCO. La sal de amonio puede generar nitrato en subsuelos, y el peroxidisulfato de potasio es menos soluble y de mayor costo que la sal de sodio.

El ion de peroxidisulfato es bastante estable en soluciones acuosas y a temperatura ambiente y medio neutro, pero se activa con el aumento de temperatura y/o el aumento de pH. A pH>10, la activación se dice que es alcalina y por el aumento de la temperatura como activación térmica. Aunque hay distintos estudios sobre los mecanismos de activación las conclusiones no son definitivas. A pH 11, las reacciones de propagación favorecen la producción de radicales $HO^{\bullet}$, cuya reactividad es mayor que la del radical sulfato. Si el proceso va asociado con la formación de especies capaces de reducir el pH, entonces la activación térmica disminuye. Sin embargo, el impacto del pH en la activación térmica es todavía motivo de discusión en la literatura especializada.

Asimismo, la mezcla de peroxidisulfato con H_2O_2 es un proceso de *activación* que conduce a la ruptura homolítica del enlace peroxídico del $S_2O_8^{2-}$.

Las reacciones de peroxidisulfato en condiciones de pH < 2 se descompone sin generar radical anión sulfato. En medio ácido, este peroxidisulfato se hidroliza formando el ácido pentaoxosulfúrico (VI) cuya fórmula molecular H_2SO_5. Este compuesto se conoce bajo distintos nombres como ácido peroxosulfúrico, ácido peroxisulfúrico, ácido peroximonosulfúrico o ácido persulfúrico. Es un poderoso oxidante, pero el papel en el marco de las técnicas ISCO no ha sido estudiada en detalle. La estructura de este ácido es la siguiente.



El radical anión sulfato experimenta en medio acuoso las siguientes reacciones

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + SO_4^{2-} + H^{+} \qquad \textit{lenta}$$

$$SO_4^{\bullet-} + HO^{-} \rightarrow HO^{\bullet} + SO_4^{2-} \qquad \textit{medio alcalino}$$

$$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$$

El radical $HO^{\bullet}$ reacciona con la materia orgánica como ya se ha indicado previamente.

Por su parte el radical anión sulfato puede reaccionar con cloruro, carbonato o bicarbonato, y como son especies presentes en los suelos o aguas a remediar, compiten por este radical frente a la materia orgánica a eliminar.

Las reacciones de peroxidisulfato activado son más rápidas y menos selectivas. La contraparte es que el peroxidisulfato es consumido más velozmente y por lo tanto es menos productivo. Durante las reacciones de peroxidisulfato, se puede formar nuevos radicales que hace compleja la interpretación por mecanismos de reacción estándares.

Los radicales sulfato poseen tiempos de vida media cortos. Reaccionan mediante transferencia directa de electrones por lo que las velocidades de reacción con sustancias orgánicos son un poco más lentas que las correspondientes a las reacciones de estos compuestos con el radical $HO^{\bullet}$. Aunque es posible la presencia del anión superóxido (O_2^{-2}) y radical hidroperóxido (HO_2), sus reactividades son menores.

Los radicales sulfato poseen carácter electrofílico, por lo que si en el compuesto a degradar existen grupos donores de electrones (como amino, $-NH_2$, oxhidrilo -OH o alcoxido -OR), la velocidad del proceso se incrementa, pero si por el contrario los sustituyentes en la molécula orgánica son grupos nitro o carbonilo, esta velocidad disminuye. Lo mismo ocurre si se trata de una molécula clorada; así, la degradación de ácidos clorobenzoicos es unas 10 veces más lenta que la oxidación del ácido benzoico.

Esta técnica ha sido aplicada para remediar suelos contaminados con hidrocarburos presentes en contaminación por petróleo. Así es posible tratar suelos contaminados con diesel y fueloil con persulfato activado por el agregado de Fe^{2+} observándose que la velocidad de degradación se incrementa con el aumento de la concentración de persulfato y de Fe^{+2}.

La activación por Fe^{+2} es adecuada para trabajar en medios ácidos (a pH menores que 3), pues al aumentar el pH este ión precipita disminuyendo su capacidad para activar el proceso. Si este ión se compleja formando quelatos estables en medios neutros entonces se mejora el proceso de activación del peroxidisulfato.

El proceso de degradación del lindano presente en aguas subterráneas ha sido estudiado empleando los métodos de activación ya mencionados y el peroxisulfato no activado. La efectividad de estos resultados depende de la concentración de lindano en las aguas. Cuando la concentración del plaguicida es del orden de 7 $mg \cdot L^{-1}$, su degradación ocurre en una gran extensión, por debajo de las concentraciones no detectables por cromatografía en fase

gaseosa con captura de electrones y por HPLC. En estas concentraciones no se observa la formación de intermediarios clorados de naturaleza hidrofóbica. Cuando la concentración de lindano es unas 100 veces mayor, la activación térmica es la técnica más adecuada para reducir su concentración a niveles no detectables.

En la Tabla 8.6 se listan constantes de velocidad conocidas para los radicales $HO^\bullet$, $SO_4^{\bullet-}$ y $S_2O_8^{2-}$ con algunos compuestos orgánicos de interés ambiental.

Tabla 8.6: Constantes de velocidad de segundo orden k_2

	Constantes de velocidad k_2 para el decaimiento de radicales/ $M^{-1}s^{-1}$				Constantes de velocidad k_2 para el decaimiento de radicales/ $M^{-1}s^{-1}$		
Compuesto	$HO^\bullet$ / 10^9	$SO_4^{\bullet-}$/ 10^7	$S_2O_8^{2-}$	Compuesto	$HO^\bullet$ / 10^9	$SO_4^{\bullet-}$ /10^7	$S_2O_8^{2-}$
Metanol	0,97	1,6	No relevante	Ión cloruro	4,3	25	No relevante
Etanol	1,6	0,078		bicarbonato	0,01	0,61	
Tetrahidrofurano	4,0	11		Tricloroeteno	4,2	--	
éter metil tert-butílico (MTBE)	1,6	3,1		Percloroeteno	2,6	--	

Se han medido las constantes de velocidad de seudoprimer orden k_1. Para el MTBE las constantes correspondientes al ataque por $HO^\bullet$, $SO_4^\bullet$ y $S_2O_8^{2-}$ valen respectivamente (en s-1) $2{,}9\times10^{-2}$; $5{,}0\times10^4$ y $0{,}14\times10^4$. Para el compuesto tricloeteno, frente al $SO_4^\bullet$ y al $S_2O_8^{2-}$ valen 2,21 s^{-1} y 1,18 s^{-1} respectivamente, y para percloroeteno y los mismos radicales 2,69 y 0,91.

Una vez formados los radicales, estos pueden atacar a los contaminantes presentes en las aguas subterráneas¸ que pueden contribuir a la degradación. Sin embargo, reacciones de propagación excesivamente largas con otros radicales y con compuestos que reaccionan lateramente sin contribuir al proceso, pueden reducir la eficiencia del tratamiento. Esto se vuelve más importante cuanto mayor es la concentración de los secuestradores de radicales, pudiendo, no solo disminuir esa eficiencia, sino que pueden anularla al eliminar las reacciones responsables de la degradación.

Dentro de las sustancias que tienen el potencial para afectar la eficiencia de la reacción de peroxidisulfato, la cinética y las rutas por medio de reacciones con radicales y/o actuando como agentes complejantes de metales se encuentran los siguientes aniones:

- ***Carbonato y Bicarbonato***

Es importante considerar el impacto de estos aniones en ISCO porque el carbonato y bicarbonato se encuentran extendidos por el subsuelo. Los aniones de carbonato y bicarbonato están presentes en el agua como resultado de la absorción del dióxido de carbono atmosférico, la disolución de minerales carbonados, y por la degradación de compuestos orgánicos por mecanismos bióticos y abióticos. Por lo tanto, muchas napas tienen naturalmente alto contenido de carbonato y bicarbonato; este contenido puede ser incluso aumentado por ISCO debido a la destrucción de orgánicos.

La discusión previa sugiere que podría haber interacciones complementarias y nocivas entre la acción del peroxidisulfato y el carbonato o bicarbonato.

Estas especies pueden formar sus propios radicales, como se ilustra a continuación

$$SO_4^{\bullet -} + CO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + CO_3^{\bullet -} \qquad 6{,}1\times 10^{6}\ M^{-1}s^{-1}$$

$$SO_4^{\bullet -} + HCO_3^{-} \rightarrow SO_4^{2-} + HCO_3^{\bullet} \qquad 1{,}6\times 10^{6}\ M^{-1}s^{-1}$$

$$HCO_3^{\bullet} \rightarrow CO_3^{\bullet -} + H^{+} \qquad pK_a = 9{,}5$$

La presencia de estos radicales reduce la velocidad de oxidación y la eficiencia de la reacción con compuestos orgánicos.

- ***Cloruro***

El cloruro puede actuar como secuestrador de radicales. Esta capacidad puede afectar tanto la reactividad como la eficiencia dada que este anión está presente en aguas naturales. Su concentración varía desde aguas con bajo contenido de cloruros hasta las detectadas en las aguas de mar.

El cloruro es conocido por reaccionar con otros radicales, como el radical hidroxil o sulfato, para formar sus propios radicales. Algunas de las reacciones se indican a continuación (Fuentes: **(a)** Xiao-Ying Yu, Zhen-Chuan Bao & John R. Barker, J. Phys. Chem. *A*, **107** (2003), 1313-1324, **(b)** Xiao-Ying Yu & John R. Barker, J. Phys. Chem. A 108 (**2004),** 295-308)).

$$SO_4^{\bullet -} + Cl^{-} \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^{\bullet} \qquad k = 6{,}1\times 10^{8}\ M^{-1}s^{-1}$$

$$HO^{\bullet} + Cl^{-} \rightarrow ClOH^{\bullet} \qquad k = 4{,}3\times 10^{9}\ M^{-1}s^{-1}$$

$$ClOH^{\bullet} + H^{+} \rightarrow Cl^{\bullet} + H_2O \qquad k = 3{,}2\times 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$$

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow Cl_2^{\bullet -} \qquad k = 7{,}8\times 10^{9}\ M^{-1}s^{-1}$$

$$Cl_2^{\bullet -} + Cl_2^{\bullet -} \rightarrow Cl_2 + 2Cl^{-} \qquad k = 7{,}2\times 10^{8}\ M^{-1}s^{-1}$$

$$Cl^{\bullet} + Cl_2^{\bullet -} \rightarrow Cl_2 + Cl^{-} \qquad k = 2{,}1\times 10^{9}\ M^{-1}s^{-1}$$

Los radicales $Cl_2^{\bullet -}$ poseen una menor reactividad comparado con los radicales $HO^{\bullet}$ o $SO_4^{\bullet -}$, y por eso se acumulan en concentraciones más altas en solución. La formación de $Cl_2^{\bullet -}$ y su desaparición para dar Cl_2, se pueden analizar como sumideros de los radicales reactivos.

- **Oxidación avanzada con ultrasonido**

Cuando el sonido atraviesa un medio líquido genera ondas que van acompañadas de expansión y compresión. En la región donde se produce este proceso, hay cambios significativos de temperatura y presión en tal escala de tiempo para que la transferencia de calor de hacia otras regiones sea lenta y el proceso se puede considerar casi adiabático. Si la onda es de ultrasonido estos cambios se magnifican y la energía que aporta puede emplearse como fuente de energía para degradar contaminantes. La onda de ultrasonido produce cavitación que crece durante los ciclos de expansión-compresión. En el interior de la burbuja la temperatura pude alcanzar los 5300 K y las 1000 atmósferas. Las moléculas de descomponen formando $HO^{\bullet}$ e $H^{\bullet}$, los cuales se pueden recombinar o, si existen compuestos orgánicos

reaccionar iniciando el proceso de degradación. Los radicales pueden difundir fuera de la burbuja de cavitación hacia el seno de la fase promoviendo la oxidación.

El método ha sido aplicado tanto a aguas, aguas de desecho como lodos de aguas de desecho. Sin embargo, la cantidad de radicales $HO^{\bullet}$ generados es insuficiente para muchos tratamientos, por lo que el método se aplica a situaciones donde están presentes otros oxidantes como H_2O_2, O_2, O_3, Si en el medio existe H_2O_2, la molécula se escinde en radicales $HO^{\bullet}$. Una situación similar se presenta si existe ozono formando $O^{\bullet}$.

El esquema de reacción propuesto para el método combinado de ultrasonido (US)/O_3 es el siguiente, donde se han identificado las etapas de iniciación, propagación y terminación.

$$H_2O + US \rightarrow H^{\bullet} + HO^{\bullet} \qquad Iniciación$$

$$O_3 + US \rightarrow O_2(g) + O(^3P) \qquad Iniciación$$

$$O(^3P) + H_2O \rightarrow 2HO^{\bullet} \qquad \mathrm{Pr}\,opagación$$

$$O_3 + HO^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO_2^{\bullet} \qquad \mathrm{Pr}\,opagación$$

$$O_2 + H^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} \qquad \mathrm{Pr}\,opagación$$

$$O_3 + HO_2^{\bullet} \rightarrow 2O_2 + HO^{\bullet} \qquad \mathrm{Pr}\,opagación$$

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \qquad Ter\min ación$$

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \qquad Ter\min ación$$

La concentración de H_2O_2 formado en soluciones, normalmente diluidas, es muy baja como para participar en el proceso US/O_3. En este esquema de reacción la nomenclatura $O(^3P)$ señala a la especie oxígeno en su estado triplete.

La combinación del reactivo de Fenton (con Fe cero valente, Fe^{2+}, Fe^{3+}) con ultrasonido se conoce como "*sono Fenton*", permitiendo extender la aplicación del método para la degradación o destrucción de contaminantes orgánicos.

Aunque en principio este método no requiere radiación, se han desarrollado procedimientos que combinan la radiación UV, O_3, H_2O_2 o el reactivo Fenton.

Una mayor eficiencia del procedimiento en el tratamiento de aguas requiere ajustar algunos parámetros, como la frecuencia del ultrasonido (20-1700 kHz) así como su amplitud, la forma de hierro a emplear, el pH, etc. A esto debe sumarse la naturaleza de los efluentes a ser tratados, concentración de los contaminantes, así como las condiciones experimentales y las propiedades fisicoquímicas de los efluentes, tales como presión de vapor, tensión superficial -que juega un papel importante en la cavitación, etc. No debe excluirse el volumen del reactor donde se llevarán a cabo los experimentos de ultrasonido.

Este procedimiento PAO ha sido aplicado a plaguicidas, tinturas, compuestos aromáticos, fármacos y otros contaminantes emergentes que se detectan en aguas y aguas residuales.

Sin embargo, el escalado a nivel industrial de la técnica en plantas de tratamiento en tiempo real requiere de un mejor conocimiento de las ventajas económicas que pueda representar frente a otros métodos que ya han alcanzado ese nivel (M. A. Oturan & Jean-Jacques Aaron,

Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, **44** (2014) 2577-2641).

Tecnologías avanzadas de remediación de base fotoquímica

Fotoquímica de sistemas acuosos

Las aguas residuales son mezclas muy complejas debido a la presencia de materia en suspensión y/o suspensiones coloidales y de materia orgánica e inorgánica. Estas aguas pueden sufrir diferentes tipos de procesos fotoquímicos debido a la presencia de materia orgánica disuelta o contaminantes trazas.

Diferentes tipos de procesos fotoquímicos primarios (resultantes de la absorción de la luz) pueden tener lugar en el sistema bajo irradiación (Turro, N, Ramamurthy, V., and Scaiano, J.C., (2009), Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction, University Science Books, EE.UU)., a saber, fotodisociación, reagrupamientos intermoleculares, fotoisomerización, fotodimerización, abstracción de átomos de hidrógeno y reacciones fotosensibilizadas principalmente.

En aguas naturales, un contaminante puede sufrir una serie de transformaciones fisicoquímicas generando así nuevos contaminantes, tanto por vía térmica como fotoquímica como resultado de la interacción de la radiación solar. La materia orgánica disuelta en aguas experimenta procesos fotoquímicos. Por ejemplo, los ácidos húmicos presentan bandas de absorción en la región visible y como consecuencia de la absorción de la luz, pueden originarse radicales $OH^\bullet$, electrones solvatados (e_{solv}), radicales superóxido $O_2^{\bullet -}$, hidroperóxido $HO_2^\bullet$, peróxidos, $ROO^{\bullet -}$, hidroperóxidos, etc., que a través de una serie de reacciones térmicas con otros compuestos presentes en el medio pueden conducir a la generación de otros contaminantes secundarios.

Procesos fotoquímicos para el tratamiento de aguas contaminadas.

La luz es un reactivo esencial para los procesos fotoquímicos. La fotoquímica estudia las transformaciones que experimentan las sustancias cuando absorben radiación electromagnética de la frecuencia adecuada para que aquellas se exciten a estados electrónicos de mayor energía.

Las tecnologías o procesos avanzados de oxidación (***PAO***s) constituyen un conjunto de procesos que se aplican para la destrucción de contaminantes tradicionales y emergentes presentes en sistemas acuosos y que se pueden implementar para el tratamiento y potabilización de agua para consumo y/o reutilización para otros fines. Estas técnicas han demostrado su potencialidad para destruir sustancias organocloradas, nitroaromáticos, plaguicidas, herbicidas, toxinas generadas por algas, geosmina, etc, resistentes a los tratamientos convencionales.

Las tecnologías PAOs involucran en general la generación de poderosos, pero relativamente no selectivos oxidantes ($HO^\bullet$, átomos de oxígeno $O(^1D)$). Después del átomo de flúor, el radical $HO^\bullet$ es el oxidante más poderoso, siendo capaz de oxidar a la mayoría de los compuestos orgánicos.

La fotodegradación de contaminantes presenta mecanismos complejos, donde se forman intermediarios de distinta naturaleza, y cuya caracterización e identificación, así como la evaluación de su potencial toxicidad, son importantes para el empleo de las metodologías PAO a sistemas reales. *En general, la experiencia muestra que no basta con la eliminación del sustrato para asegurar la potencialidad de estas técnicas*. La desaparición del contaminante primario puede conducir a especies que pueden ser potencialmente más tóxicas que la que se desea eliminar o generar aguas con una carga orgánica importante debido a la formación de moléculas de menor peso molecular. Por este motivo, las técnicas analíticas convencionales (cromatográfica, espectroscópica, TOC, etc.) son herramientas para estudiar la evolución temporal del contenido orgánico.

Varias de las PAOs recurren al uso de la radiación luminosa UV-vis en condiciones homogéneas. Las mismas se reconocen en la literatura bajo los acrónimos UV/H_2O_2, UV/H_2O_2/O_3, UV/H_2O_2/Fe(II) o Fe(III) (reacción Fenton estimulada), VUV que se basa en la fotólisis directa de agua, entre otros para destruir contaminantes orgánicos e inorgánicos. Otro grupo de reacciones ocurre en condiciones heterogéneas en presencia de semiconductores, entre los cuales el dióxido de titanio TiO_2 (UV/TiO_2,) es uno de los más estudiados y empleado, particularmente por la posibilidad de doparlo específicamente para incrementar la posibilidad de emplear luz solar.

Estos métodos pueden conducir a la degradación de los contaminantes orgánicos por dos tipos generales de procesos:

(I) por excitación del sustrato y su descomposición subsiguiente (fotólisis),

(II) por generación fotoquímica de especies muy oxidantes capaces de atacar al sustrato.

El radical $HO^\bullet$ juega un papel relevante pues reacciona con una amplia variedad de compuestos orgánicos con una constante de velocidad específica del orden de 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ a través de la abstracción de hidrógeno o por adición al compuesto de este radical. Además, durante la degradación pueden generarse otros radicales cuya reactividad varía según su naturaleza y que pueden participar en el proceso. Un aspecto importante asociado con este tipo de tecnologías es que, si no se controlan las condiciones experimentales, pueden generarse otros compuestos cuya toxicidad es comparable o mayor que la del de partida. Sin embargo, comparado con otro tipo de procedimientos, donde un compuesto puede ser concentrado en un compartimiento y potencialmente transferido a otro, los PAOs son eficientes para alcanzar condiciones de mineralización, o en su defecto, modificar las condiciones de toxicidad del medio para su posterior tratamiento por métodos convencionales (por ejemplo, bioremediación) (Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M., (1993) “Photochemical Processes of Water Treatment”, Chemical Review, 93, 671)

La radiación electromagnética se extiende en un amplio espectro de longitudes de onda. En función de la energía asociada a la radiación de interés, las tecnologías PAOs fotoquímicas (muchas de las cuales han alcanzado nivel de aplicación industrial) se pueden clasificar y ordenar de la siguiente manera en orden decreciente de energía:

- ✓ Fotólisis ultravioleta de vacío (VUV)

- ✓ Procesos ultravioleta (UV)/oxidación
- ✓ Procesos foto-Fenton
- ✓ Procesos sensibilizados

Todos estos procesos involucran, en general, la producción de radicales $HO^{\bullet}$, reconocido oxidante no selectivo. Dependiendo del método, pueden ser generados otros radicales con el mismo objetivo general, que es la degradación de los contaminantes presentes tanto en agua como en aire, incluyendo aquellos presentes en suelos.

Así los procesos VUV por fotólisis del H_2O con radiación de longitudes de onda inferiores a 190 nm, dan lugar a la producción de radicales $HO^{\bullet}$ y $H^{\bullet}$. La degradación de los contaminantes en agua se lleva a cabo tanto por vía oxidativa como reductiva ya que se producen especies oxidantes ($HO^{\bullet}$) y reductoras ($H^{\bullet}$).

Los procesos UV/oxidación generalmente involucran la generación de radicales $HO^{\bullet}$ a partir de la fotólisis, mediante radiación UV, de oxidantes convencionales (como H_2O_2 y O_3).

Actualmente existen emprendimientos a escala industrial y accesibles en el mercado. Entre los objetivos de las PAO se encuadra el desarrollo de métodos fisicoquímicos económicos para el tratamiento de efluentes, con la eventual posibilidad de emplear radiación solar y así facilitar la mineralización de los contaminantes a CO_2, agua e iones inorgánicos como Cl^-, etc.

El empleo de métodos alternativos y la aplicación de procedimientos fotoquímicos en general pueden constituir una vía adecuada para la eliminación y/o reducción de estos contaminantes primarios y secundarios a niveles de toxicidad tolerables o transformarlos en productos susceptibles a los tratamientos biológicos convencionales. A diferencia de los tratamientos fisicoquímicos convencionales y/o biológicos, los PAO no crean lodos residuales.

Por otro lado, indirectamente, los procedimientos UV/oxidación han sido utilizados para el tratamiento de suelos contaminados, utilizando para ello un adecuado procedimiento de extracción de analitos presentes en el suelo potencialmente contaminados (con agua y solución de surfactantes) y sometiendo posteriormente la fase líquida a alguno de los procedimientos PAO de manera similar al tratamiento de aguas.

Algunos de los métodos UV/oxidación con mayor potencial de aplicación involucran la acción de la radiación ultravioleta (UV) sobre ciertos aditivos como el H_2O_2, O_3 u otras sustancias capaces de conducir a la generación de radicales $HO^{\bullet}$, superóxido $O_2^{\bullet 2-}$ e hidroperóxido $HO_2^{\bullet}$ en condiciones de interactuar con la materia orgánica disuelta.

Por otro lado la descomposición del H_2O_2 utilizando el ión ferroso (Fe (II)) o el ión férrico (Fe(III)) en medio ácido produce radicales $HO^{\bullet}$. La velocidad de descomposición de la materia orgánica utilizando Fe(II)/H_2O_2 y Fe (III)/H_2O_2 aumenta considerablemente por irradiación con UV cercano o aún con luz visible. Este proceso es el denominado foto-Fenton.

Por último, los procesos sensibilizados pueden ser sub categorizados en dos grupos: sensibilización por colorantes y sensibilización por semiconductores.

En un proceso PAO sensibilizado por colorantes, la luz visible es absorbida por un colorante llamado “sensibilizador” y sus moléculas son excitadas a un estado de energía superior. El

colorante excitado transfiere algo de su exceso de energía a otras moléculas presentes produciendo una reacción química. Cuando el oxígeno disuelto del medio acepta energía de la molécula excitada de colorante (azul de metileno o rosa de bengala) el oxígeno es convertido en oxigeno singlete, un oxidante muy poderoso.

En un proceso PAO sensibilizado por semiconductores un metal semiconductor es utilizado para destruir los contaminantes mediante reacciones redox inducidas por luz. Al incidir la luz sobre el semiconductor (TiO_2) se promueven electrones a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. En estos procesos la formación de radicales $HO^•$ es maximizada por la adición de oxidantes como H_2O_2 u O_3.

Los procedimientos PAOs han mostrado ser una tecnología efectiva para el tratamiento de aguas. Las matrices donde estos procedimientos han sido aplicados incluye las siguientes:

- Aguas subterráneas contaminadas
- Efluentes industriales
- Aguas de desecho domiciliarias
- Aguas de bebida
- Matrices acuosas provenientes de procedimientos de extracción sobre suelos contaminados
- Aguas superficiales contaminadas

La aplicación de los procedimientos fotoquímicos cobra gran importancia en los casos en que los sustratos son refractarios a los tratamientos convencionales, tal el caso de los compuestos organoclorados, nitroaromáticos, etc.

En la tabla siguiente (8.7) se describe el grado de avance de los distintos procesos PAOs disponibles en función del tipo de contaminantes que se quiera remover del agua.

En ella se define un sistema de escala comercial como un sistema producido por un vendedor de tecnologías PAOs y disponible en comercios del ramo.

Un sistema de escala piloto es un sistema fabricado por un conjunto de especialistas con el fin de estimar la performance y el costo de una tecnología PAO particular, identificar posibles problemas operacionales y resolverlos y realizar las estimaciones de los factores de escala para aplicar la tecnología particular.

Un sistema en escala de estudio es mucho menor que un sistema comercial o de escala piloto y es utilizado para evaluar la posibilidad de utilizar un determinado tratamiento PAO para un determinado contaminante, obtener los parámetros fisicoquímicos -cinéticos y mecanísticos- y puede ser utilizado para generar una estimación de costos en comparación con otras tecnologías alternativas.

La experiencia alcanzada muestra que no existe un método universalmente eficiente que permita la mineralización total y no selectiva de los contaminantes a eliminar. En general el método empleado dependerá del sustrato a degradar, de su concentración, del pH, de la presencia o ausencia de otras sustancias, del volumen del efluente, etc.

✓ Tecnología VUV (Ultravioleta del vacío)

La radiación VUV corresponde a la franja del espectro de longitudes de onda (λ) menores a 200 nm (1 nm=1x10^{-9} m). Aunque presente en la radiación emitida por el sol, no alcanza la superficie tierra. Un mol de fotones de esta frecuencia aporta una energía suficiente para la ruptura de enlaces en la molécula de agua a través de la reacción $H_2O + h\upsilon \rightarrow H^\bullet + HO^\bullet$, incluyendo átomos de oxígeno, $O^\bullet$, electrones solvatados (e_{solv}), etc. La fotólisis, sin el agregado de aditivos especiales, se realiza empleando lámparas de excímeros de xenón (Xe) que emite a 172 nm. En estas condiciones, hay procesos de oxidación como de reducción *in situ*, que favorecen la mineralización de compuestos orgánicos, y de contaminantes inorgánicos de alto nivel de toxicidad como cianuros. La radiación VUV generada artificialmente no es penetrante y es absorbida por una capa muy delgada de la solución a tratar (aproximadamente 0,1 mm).

Tabla 8.7: Tipos de procesos avanzados de oxidación y nivel de desarrollo

Grupo de contaminantes	Procesos PAO para el tratamiento de aguas contaminadas			
	Fotólisis VUV	UV/oxidación	Foto-Fenton	Sensibilizado
VOC	□	☼	☼	☼
SVOC	□	☼	☼	○
PCB´s	□	□	□	○
Plaguicidas y Herbicidas	○	●	○	○
Dioxinas y furanos	□	□	○	□
Explosivos	□	☼	□	○
Sustancias húmicas	□	□	□	○
Colorantes	□	●	□	○

VOC: Compuestos orgánicos volátiles; **SVOC:** Compuestos orgánicos semivolátiles; **PCB´s:** Bifenilos policlorados.: Escala comercial ☼,: Escala piloto ●,: Escala de estudio ○, En desarrollo □.(J. Lopez & A.L. Capparelli, Revista de la UNLP, **36** (2011) 123-139)

✓ **Tecnologías basadas en la radiación ultravioleta (UV)**

La radiación UV es capaz de inducir transformaciones fotoquímicas y procesos fotoinducidos, y corresponde a la fracción del espectro comprendido entre 200 y 380 nm. Esta radiación se clasifica en *UV-C* (200-280 nm), *UV-B* (280-320 nm) y *UV-A* (320-380 nm). La luz *UV-C* no alcanza la superficie de la tierra al igual que la fracción *UV-B* debido al papel que juega el ozono atmosférico. La luz *UV-A* por su parte alcanza la superficie terrestre. Una molécula que absorbe energía en la región UV del espectro experimenta cambios en su estado electrónico y simultáneamente en sus energías vibracionales y rotacionales [19,21].

Una molécula excitada electrónicamente puede descomponerse para dar nuevas especies (fotoquímica), experimentar distintos procesos fotofísicos tales como desactivación sin emisión de radiación, decaer por emisión de radiación sin cambio en la multiplicidad electrónica (emisión de fluorescencia que involucra transiciones entre estados singuletes) o puede experimentar cambio en

su multiplicidad electrónica mediante cruce entre sistemas (por ejemplo de un estado singlete excitado a un estado triplete), o decaer desde un estado triplete excitado a uno singlete como ocurre, o viceversa con emisión de radiación. La emisión desde entre estados de distinta multiplicidad es característica de la fosforescencia, como por ejemplo la que se observa cuando el oxígeno decae desde su estado singlete excitado a su estado triplete de menor energía. En general, la energía de la radiación absorbida es mayor que la emitida por fluorescencia y esta mayor que la de fosforescencia. El O_2 en estado singlete se puede formar en las regiones UV-B o UV-A por procesos de transferencia de energía desde una molécula orgánica excitada al oxígeno en su estado fundamental (triplete) y la emisión fosforescente (υ_F) O_2(singlete) $\rightarrow$ O_2(triplete) +$h\upsilon_F$.

Las componentes *UV-C y UV-B* son capaces de provocar daños celulares y mutagénesis, pues son absorbidos por los componentes esenciales de la célula (ADN, proteínas, etc.).

La radiación *UV-C* se utiliza en procesos de desinfección de aguas, empleando lámparas de mercurio (Hg), que presenta una emisión importante a 254 nm. La radiación *UV-B*, cuando incide en la piel puede inducir cáncer por daño directo sobre el DNA, y es motivo de preocupación en los períodos donde, como consecuencia del aumento en el agujero de ozono, esta radiación alcanza la superficie de la tierra con mayor intensidad. Por su parte, la radiación *UV-A*, cuando es absorbida por moléculas orgánicas naturales o sintéticas, puede también generar especies reactivas de oxígeno ($OH^\bullet$, $O_2^{\bullet-}$, $HO_2^\bullet$, oxígeno singlete, etc.) e interactuar con las bases componentes del DNA, a través de procesos fotoinducidos.

✓ **Proceso UV/H_2O_2**

La fotólisis del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a 254 nm conduce a la formación de radicales $HO^\bullet$. La fotólisis de esta sustancia es relativamente independiente del pH en el intervalo 2-10, pero es fuertemente afectada por la alcalinidad del medio a pH mayores. Algunas de las ventajas de este procedimiento son la fácil accesibilidad comercial del H_2O_2, su aceptable estabilidad térmica, su solubilidad en agua en todas proporciones, la buena eficiencia en la producción de radicales $HO^\bullet$, la formación de radicales hidroperóxidos y peróxidos que se degradan térmicamente, y su mínima inversión de capital y diseños experimentales sencillos a escala piloto. Algunas de sus desventajas radican en que se debe trabajar a longitudes de onda menores que 300 nm pues el H_2O_2 aún a 254 nm presenta una baja absorbancia, y el contaminante, en general, actúa como filtro interno, inconvenientes a los que deben sumarse la presencia de radicales carbonato y bicarbonato que actúan eficientemente en la desaparición de radicales $HO^\bullet$. El mecanismo general aceptado para la fotólisis del H_2O_2 es el siguiente

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet} \qquad I_{abs}$$
$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad k = 3{,}5\times10^{7}\ M^{-1}s^{-1}$$
$$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O \qquad k = 4{,}85\times10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$$
$$HO^{\bullet} + O_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO^{-} \qquad k = 4{,}85\times10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$$
$$HO^{\bullet} + O_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO^{-} \qquad k = 1{,}00\times10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$$
$$HO^{\bullet} + HO^{-} \rightarrow H_2O_2 \qquad k = 5{,}00\times10^{9}\ M^{-1}s^{-1}$$
$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O_2 \qquad k = 7{,}6\times10^{6} - 8{,}5\times10^{5}\ M^{-1}s^{-1}$$
$$HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO_2^{\bullet} \xrightarrow{H^{+}} O_2 + H_2O_2 \qquad k = 9{,}7\times10^{7}\ M^{-1}s^{-1}$$
$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow O_2 + HO^{\bullet} + H_2O \qquad k = 0{,}5 - 530\,M^{-1}s^{-1}$$
$$H_2O_2 + O_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO^{\bullet} + HO^{-} + \qquad k = 0{,}38 - 16\,M^{-1}s^{-1}$$

Existe una relación sencilla entre la eficiencia del proceso en términos de constantes de velocidades de las etapas de iniciación de la degradación y las absortividades molares del H_2O_2 y la del reactivo a degradar.

La aplicación del método UV/H_2O_2 sobre el compuesto sobre el ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico (CDNBA) muestra la formación de especies iónicas como intermediarios tal como se muestra en la Fig. 8.2, donde se puede apreciar que la disminución del reactivo después de un tiempo de irradiación mayor a 140 minutos, no es paralelo a la disminución de la carga orgánica presente en la solución, indicando la formación de intermediarios orgánicos de menor peso molecular. En las Fig. 8.3 (a) y (b) se muestra la evolución temporal de las especies iónicas al ser degradado mediante la técnica VUV.

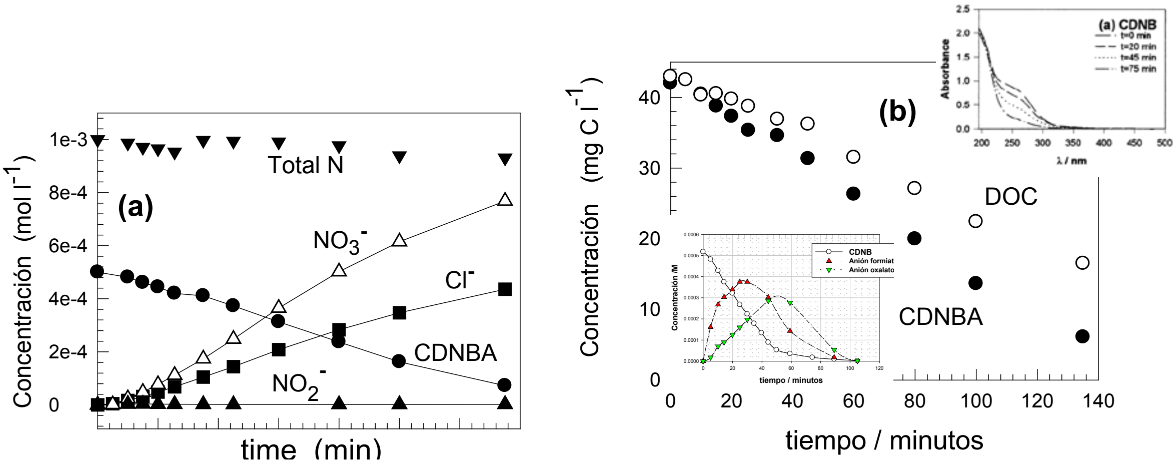


Fig. 8.2: Degradación del CDNBA mediante procedimiento UV/H_2O_2 (a) perfiles de concentración en mol.L^{-1} de CDNBA (círculos llenos), cloruros (cuadrados), nitrato (triángulos vacíos), nitrito (triángulos llenos) y nitrógeno total (mol.L^{-1} de N) como función del tiempo de irradiación; (b) Perfiles de concentración en mg C.Ll^{-1} del CDNBA y DOC (círculos abiertos); $[CDNBA]_0$=5x10^{-4} mol.l^{-1}, $[H2O2]_0$= 0.1 mol.l^{-1}, fotorreactor anular de 350 ml, irradiación a 254 nm.

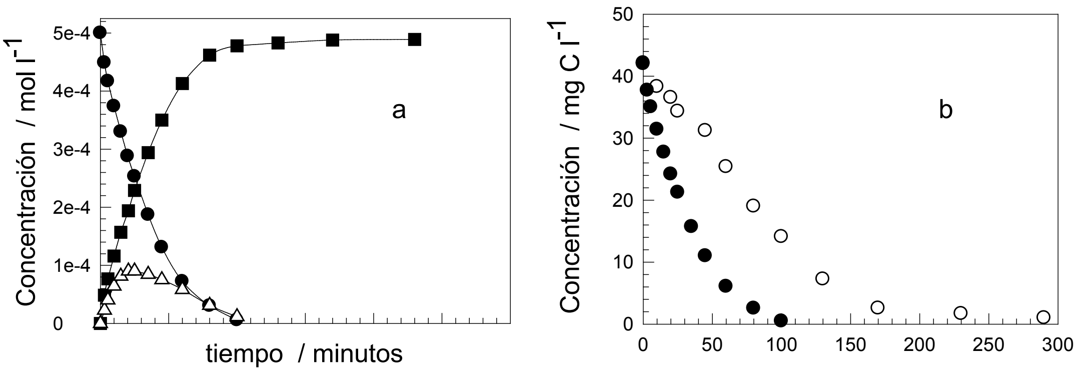


Fig. 8.3: Degradación del CDNBA mediante fotólisis VUV de agua a 172 nm, (a) perfiles de concentración en mol.L^{-1} de CDNBA (círculos llenos), cloruros (cuadrados), nitrato (triángulos) como función del tiempo de irradiación; (b) perfiles de concentración en mg C.L^{-1} de CDNBA (círculos llenos) y DOC (círculos vacíos); $[CDNBA]_0$=5.0X10-4 mol.L^{-1} (42 mg C.L^{-1}), fotorreactor anular de 350 ml. (**(a)** Jorge Lopez, "Propiedades Químicas, Fotoquímicas y Ecotoxicológicas del Ácido 4-Cloro-3,5-Dinitrobenzoico en Solución Acuosa" Tesis (2009), **(b)** F. García Einschlag ,J. López, C. Luciano, E, Oliveros, A.M. Braun & A.L. Capparelli "Evaluation of the efficiency of the photodegradation of nitroaromatic contaminantes applying the UV/H_2O_2 technique", Environmental Science and Technology, **36**(18), 3936-3944 (2002))

✓ **Procesos UV/Ozono (O_3) y UV/H_2O_2/O_3**

En el proceso UV/O_3 genera H_2O_2 y radicales $HO^\bullet$ que produce todas las reacciones asociadas a este radical ya mencionadas. Por su parte, en la *técnica UV/H_2O_2/O_3* generar radicales $HO^\bullet$ presenta un costo mayor en términos del consumo de energía. El relativo éxito de los tratamientos de agua basados en ozono se basa en su capacidad oxidante y desinfectante, aún a bajas concentraciones. Esta capacidad se ve reforzada cuando se emplea radiación UV o se le combina con radiación UV y H_2O_2. Por otro lado, el ozono se le puede transformar en O_2 disminuyendo su impacto ambiental, y no es necesario almacenarlo pues se le puede generar *in situ*.

✓ **Procesos Fenton y foto-Fenton**

En estos procesos se combina H_2O_2 en medio ácido con sales de Fe^{+2} para la oxidación de los sustratos. La descomposición del H_2O_2 utilizando el ión ferroso (Fe (II)) o el ión férrico (Fe(III)) bajo condiciones ácidas produce radicales $HO^\bullet$. En el proceso foto-Fenton la velocidad de descomposición de la materia orgánica utilizando Fe(II)/H_2O_2 y Fe (III)/H_2O_2 aumenta considerablemente por irradiación con UV cercano o aún con luz visible. Es interesante señalar que el reactivo de Fenton se conoce desde hace más de un siglo, pero se lo ha empleado en el tratamiento de efluentes en los últimos 40 años. Este reactivo presenta una amplia gama de aplicaciones para el tratamiento de aguas de desecho industriales y en escala piloto, pues se le ha aplicado eficientemente en aguas residuales que contienen hidrocarburos policíclicos aromáticos y clorados, clorofenoles, cloroanilinas y nitrofenoles, plaguicidas y herbicidas, colorantes, fármacos, etc. Una ventaja interesante es la posibilidad de emplear aguas residuales conteniendo una alta carga de materia orgánica. Por su lado, la técnica foto-Fenton provee cinéticas de degradación mayores y grados de mineralización más altos que la reacción térmica, haciéndola más eficiente en la remoción de contaminantes. Un mejoramiento de esta técnica es el sistema UV-Vis/ferrioxalato/H_2O_2, que ha mostrado ser más eficiente que la técnica foto-Fenton tradicional.

Comparados con otras técnicas PAOs, los procesos Fenton y foto-Fenton presentan ventajas adicionales, pues en general el equipamiento para su empleo es bastante simple y no existen limitaciones por transferencia de masa al tratarse de un sistema homogéneo. Además, si se emplea radiación solar en el proceso foto-Fenton los costos disminuyen considerablemente proporcionando otra ventaja más de estos sistemas.

✓ **Tecnologías basadas en la radiación visible (380-800 nm) e infrarroja**

El ojo humano es sensible a esta franja visible del espectro electromagnético. Al absorber energía en el visible, las moléculas experimentan cambios en sus estados electrónicos. Las moléculas excitadas pueden descomponerse (por ejemplo, la molécula de iodo), o bien emitir radiación por fluorescencia, por fosforescencia o experimentar procesos de transferencia de energía generando procesos fotosensibilizados. La energía que no aparece asociada a ninguno de estos procesos y que fuera absorbida, se disipa bajo la forma de calor en su entorno.

Los *procesos fotosensibilizados* constituyen una categoría de procesos en los que la radiación interactúa con sustancias que se excitan electrónicamente y al interactuar con otras especies pueden generar especies reactivas de oxígeno como oxígeno singlete. Se pueden plantear dos tipos generales de procesos fotosensibilizados, aquellos en los que se emplean colorantes por un lado y semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) por el otro.

✓ **Fotocatálisis heterogénea**

Los procesos fotocatalíticos son aquellos en los cuales la velocidad de reacción se incrementa como respuesta a la excitación luminosa de un sólido, el cual permanece sin modificaciones o mediante la excitación de la molécula adsorbida sobre el sólido sin que tampoco experimente cambios.

En un PAO sensibilizado por colorantes, la luz visible es absorbida por un colorante que actúa como *sensibilizador*. El colorante excitado transfiere algo de su exceso de energía a otras moléculas presentes produciendo una reacción química. Cuando el oxígeno disuelto del medio acepta energía de la molécula excitada de colorante (por ejemplo, azul de metileno o rosa de bengala) el oxígeno es convertido en oxigeno singlete un oxidante muy poderoso.

En los métodos basados en el empleo *semiconductores como fotocatalizadores*, **la** absorción de radiación promueve electrones a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. En estos procesos la formación de radicales $HO^{\bullet}$ es maximizada por la adición de oxidantes como H_2O_2 u O_3.

Un fotocalizador como semiconductor se caracteriza porque existe una diferencia de energía entre la banda de valencia (bv) y la de conducción (bc). Cuando un semiconductor es irradiado por luz cuya energía es mayor que la diferencia de energía entre ambas bandas, los electrones son promovidos desde la banda de valencia hasta la de conducción, donde estos electrones (e^-) presentarán la capacidad de reducir a las moléculas adsorbidas sobre la superficie, mientras que en la banda de valencia se genera un hueco positivo (h^+) que promoverán la oxidación de las moléculas sobre el fotocatalizador.

Uno de los fotocatalizadores más estudiados es el TiO_2. Este material absorbe luz de λ menores a 380 nm. En este proceso, se genera un par electrón (e^-)/hueco (h^+) según la reacción, TiO_2 + hν → e^- + h^+. Este par e^-/h^+ puede recombinarse rápidamente o eventualmente, si en la interfase del semiconductor existen iones OH^-, moléculas de agua adsorbidas, etc., formar el radical $HO^•$ adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador, según la reacción $h^+ + OH^- \rightarrow HO^•$(ads). En la Fig. 8.4 se esquematizan las etapas principales del proceso.

Los electrones e^- se consumen por la presencia de O_2, generando el anión superóxido. Todas estas especies participan de las reacciones de oxidación de contaminantes. Respecto de los casos anteriores, lo que ha variado es el mecanismo de generación de estos radicales. La ventaja de este tipo de procedimiento radica en que un gran número de sustancias pueden ser mineralizadas completamente, con una fuerte influencia del área superficial, el costo del fotocatalizador es relativamente bajo, es potencialmente aplicable en regiones UV propias del espectro solar, y existe la posibilidad de dopar el material o de construir matrices sólidas conteniendo dióxido de titanio. La mayor desventaja es su bajo rendimiento cuántico y que en sistemas donde el fotocalizador está en suspensión, una fracción importante de la radiación es dispersada. Por este motivo, la investigación está orientada a desarrollar fotocalizadores fijos sobre distintos tipos de soportes. En estos procesos el papel del oxígeno es fundamental para que la mineralización sea efectiva.

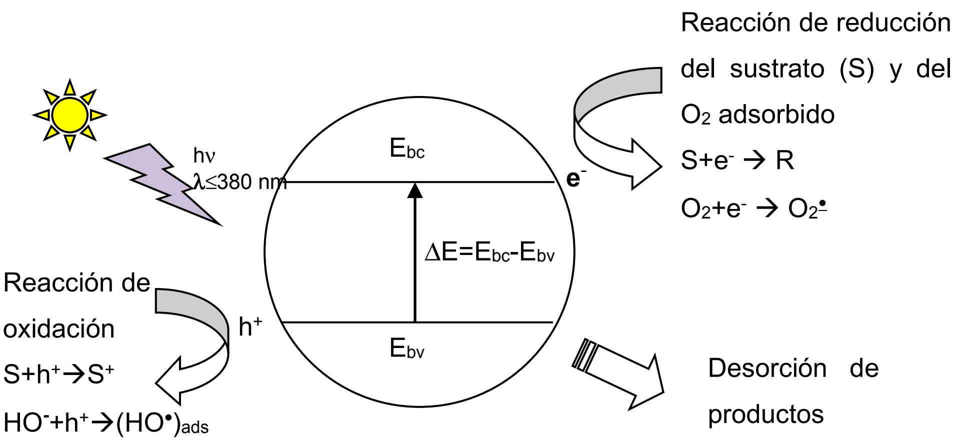


Fig. 8.4: Etapas relevantes del proceso fotocatalítico

El mecanismo de reacción general es el siguiente:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow (TiO_2)^* \rightarrow TiO_2(e^-_{bc} + h^+_{bv})$$
$$HO^- + h^+_{bv} \rightarrow HO^\bullet$$
$$O_2 + e^-_{bc} \rightarrow O_2^-$$
$$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$$
$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
$$HO_2^\bullet + H_2O \rightarrow H_2O_2 + HO^\bullet$$
$$H_2O_2 + O_2 \rightarrow HO^- + HO^\bullet + O_2$$
$$H_2O_2 + e^-_{bc} \rightarrow HO^- + HO^\bullet$$

A partir de estas reacciones se inician una serie de procesos en los que se generan radicales libres e intermediarios de reacción.

La combinación de la radiación UV y TiO_2 ha sido empleado en procesos de desinfección y detoxificación simultáneos, en tratamiento de aguas con arsénico, destrucción completa de microorganismos entre otros procesos. La utilización de partículas de TiO_2 ocasiona la aparición de sólidos suspendidos, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por lo tanto, es necesario separar las partículas de TiO_2 de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo este uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño. Para su separación se pueden usar técnicas de filtración, que encarecerán el tratamiento. La aplicación de técnicas de decantación, dado el reducido peso y tamaño de las partículas a separar, obliga a tiempos de residencia excesivos para que el proceso resulte económico. Para solucionar este problema existen dos alternativas; aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes (PET, porcelana, vidrio) para mejorar la decantación y evitar utilizar el catalizador en suspensión.

El empleo de TiO_2 en procesos de fotocatálisis heterogéneo es preferido en muchos estudios por su alta estabilidad química y su inercia biológica, es sencillo de fabricar, y la diferencia energética entre la banda de conducción y la de valencia, cae en la región cercana a la radiación solar de la zona UV-vis. Además, es una sustancia económicamente accesible y poco tóxica.

La posibilidad de extenderlo hacia regiones del visible ha sido motivo de muchos estudios para aprovechar la luz solar y disminuir los costos en el empleo de lámparas y de energía eléctrica para su uso. Con este objetivo el TiO2 se lo ha dopado con metales (Pt, por ejemplo), sensibilizadores (como ftalocianinas), etc.

Los mecanismos de estas reacciones son complejos por los distintos intermediarios que se producen durante la degradación. Un ejemplo se muestra en la Fig. 8.5 para la fotocatálisis heterogénea en presencia de TiO_2 del herbicida 4,6-dinitro-o-cresol (DNOC), proceso que fue estudiado por HPLC, cromatografía iónica para detectar nitritos y nitratos generados, medidas de carbónico orgánico total y espectrometría de masas simple cuadrupolo (single MSQ).

- ✓ **Tecnologías económicas para regiones rurales y aisladas basadas en el empleo de la radiación UV-vis e IR.**

Las tecnologías que combinan la radiación UV-A e IR y la fotocatálisis para aprovechar la radiación solar son adecuadas para procesos de desinfección y destrucción de contaminantes presentes de aguas en regiones rurales aisladas que carecen de infraestructura sanitaria y/o de tratamientos municipales. Estas tecnologías son sencillas, pueden aplicarse sobre agua en botellas de plástico y que resultan económicamente sustentables para poblaciones económicamente vulnerables. No se requieren grandes instalaciones y permiten tratar aguas contaminadas con virus y bacterias nocivas para la salud. Estos tratamientos son más eficientes para la desinfección que el tratamiento por cocción o por calentamiento a ebullición que no eliminan los organismos termoestables y tampoco contaminantes inorgánicos y orgánicos. Para este fin, la desinfección solar, conocida bajo la sigla SODIS (Solar Disinfection), la remoción de especies metálicas como el

arsénico trivalente (As^{+3}) por oxidación solar (SORAS) y el aprovechamiento de la radiación solar e IR en procesos fotocatalíticos son las tecnologías de bajo costo que se han aplicado con éxito en distintos lugares del planeta y en nuestro país en particular.

En el procedimiento SODIS, el agua a desinfectar se las expone a la radiación solar en botellas de plástico transparente –politereftalato de etileno–. La desinfección resulta de la acción de la radiación UV-vis que promueve la inactivación de virus y bacterias patógenas e IR que calienta el agua hasta 55 °C.

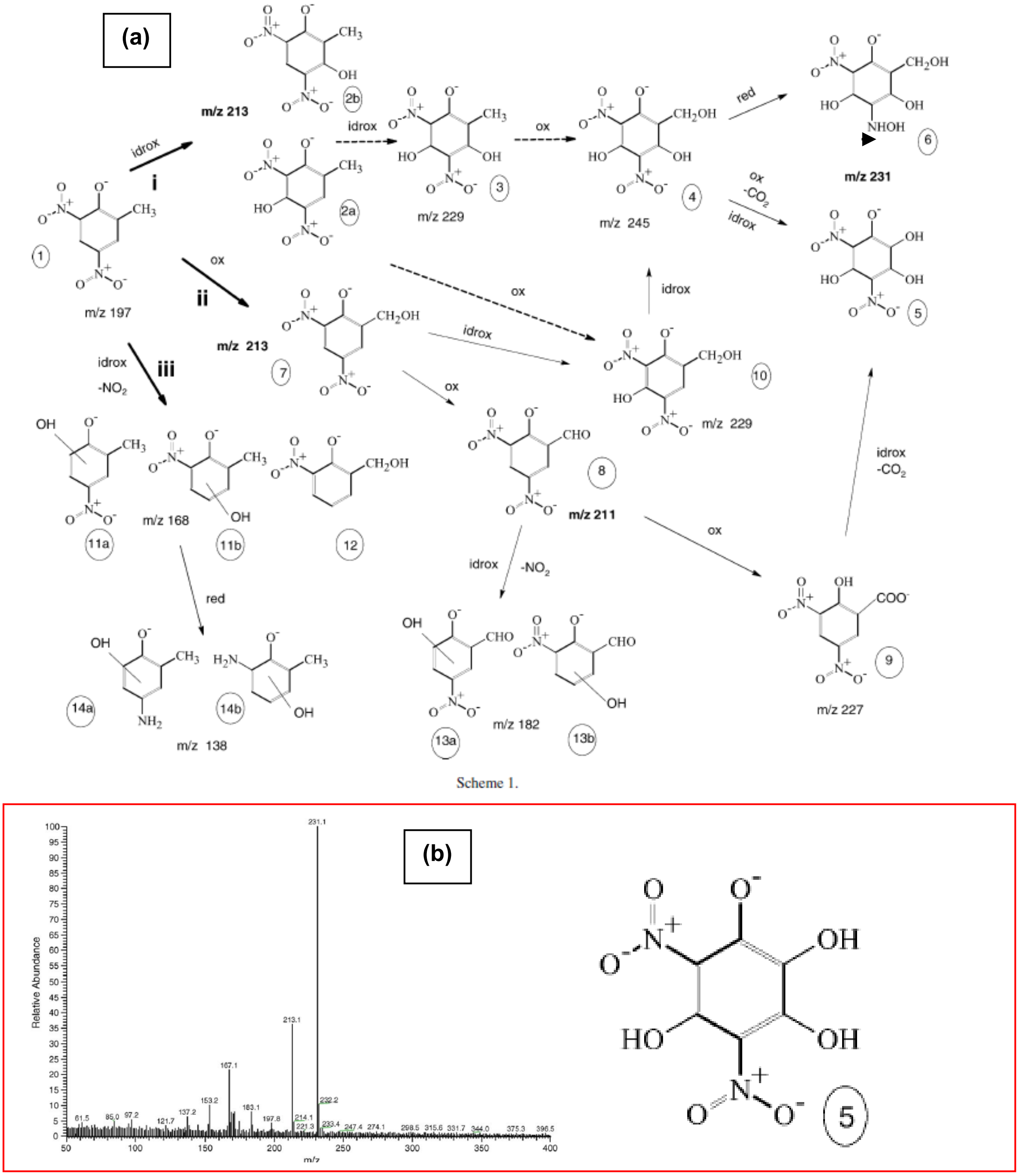


Fig. 8.5: (**a**) Intermediarios de la degradación del plaguicida 4,6-dinitro-*o*-cresol (DNOC) en presencia de TiO2 como fotocatalizador en condiciones de simulación solar (**b**) Espectro de masas del intermediario 5 propuesto en la literatura donde se representa la abundancia relativa vs la relación masa/carga [m/z] (Fuente D. Fabbri, L.S. Villata, A. Bianco Prevot, A.L. Capparelli, E. Pramauro, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **180** (2006) 157–164).

La fotocatálisis heterogénea empleando TiO_2, se emplea también con esta finalidad al combinar la acción de la luz UV-A e IR. El TiO_2 debe estar inmovilizado, lo que logra mediante impregnación de las botellas de plástico o perlas de vidrio o cerámicas con el semiconductor. La ventaja de este procedimiento es que conduce a la desinfección (por ejemplo, eliminación de coliformes fecales) y degradación de contaminantes. Sin embargo, se debe evaluar en cada caso los niveles de degradación de los contaminantes presentes, la variabilidad en la intensidad de la radiación solar, etc. Con la aplicación de la tecnología SORAS, se aprovecha la radiación solar en presencia de sales de Fe(III) –como el citrato férrico, presente en jugo de limón- y oxígeno para oxidar el arsénico de su forma tóxica As(III) a As(V), de menor toxicidad. El Fe^{+3} se reduce a Fe^{+2} y precipita como $Fe(OH)_2$, facilitando la eliminación del As(V) por adsorción. Los sólidos se separan por decantación y filtración después de su exposición a la radiación solar.

✓ **Tecnologías basadas en la radiación de microondas.**

Esta radiación se extiende, en unidades de frecuencia, entre $3x10^8$ s^{-1} a $3x10^{11}$ s^{-1}. Su absorción produce cambios en los estados rotacionales de las moléculas, que excitadas pueden disiparla a su entorno bajo la forma de calor. Justamente, el efecto de calentamiento es la base para su aplicación a distintos tipos de procesos. En los últimos 10 años, se incrementó el interés por el desarrollo de equipos que pueden aplicarse entre otros, a procesos de síntesis compatibles con el medio ambiente, en aplicaciones médicas, en el tratamiento de aguas contaminadas. En este caso, se ha aplicado a procesos de extracción, de remediación de suelos y residuos radiactivos, pirolisis, tratamiento de aguas de desecho domiciliario, etc. Las microondas pueden aplicarse en el tratamiento de aguas en forma directa, en presencia de aditivos como el H_2O_2, el peroxidisulfato de potasio ($K_2S_2O_8$), o acopados a procesos Fenton, UV-vis/TiO_2. El empleo de las microondas aplicada a la degradación de contaminantes permite una reducción del tiempo de reacción, incremento en la eficiencia del proceso, reducción en las dimensiones de los reactores que se emplean entre otras.

Conclusiones y perspectivas de las Procesos Avanzados de Oxidación

Los procedimientos PAOs pueden aplicarse a un amplio espectro de situaciones, que incluyen aguas subterráneas y superficiales contaminadas, efluentes provenientes de industrias farmacéuticas, de alimentos, hospitales, de la actividad pesquera, desechos biológicos, aguas de desecho domiciliarias, aguas de bebida, matrices acuosas provenientes de procedimientos de extracción sobre suelos contaminados, previa extracción de los contaminantes a degradar, etc., así también como al tratamiento de aire y de efluentes gaseosos. Además, en los últimos años se ha incrementado la investigación de procesos de desinfección basados en el diseño de reactores fotoquímicos. El conocimiento básico de los procesos fotoquímicos para la degradación de contaminantes, así como el desarrollo de reactores fotoquímicos versátiles ha sido esencial para que las PAOs adquirieran la relevancia que poseen.

El potencial inherente a las tecnologías PAOs ha conducido a generar emprendimientos privados y estatales en distintos países. Entre los más conocidos está la *Plataforma Solar de*

Almería (*PSA*) de alcance internacional instalado en Almería, España, una de cuyas actividades está dirigida a procesos para la eliminación de tóxicos, desinfección y desalinización de aguas apoyados en el aprovechamiento de la energía solar (http://www.psa.es).

Tecnologías de tratamiento de aguas residuales con membranas. Ósmosis inversa

Este tipo de tecnologías se emplean en el tratamiento de aguas residuales de origen industrial, entre las que se pueden mencionar principalmente la microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa y la nanofiltración las cuales están basadas en una diferencia de presión a través de una membrana, así como la electrodiálisis, donde debe existir una diferencia de potencial a través de la membrana. En esta sección se describirá la aplicación de la ósmosis inversa para estos fines.

El fenómeno de ósmosis es un proceso natural por el cual se establece un flujo de un solvente (agua) desde una solución diluida (que puede contener sales y compuestos orgánicos) a otra solución de mayor concentración en sales y orgánicos a través de una membrana semipermeable solo al solvente. Esto se debe a que el potencial químico del solvente (agua) es menor en la solución más concentrada que en la diluida, por lo que espontáneamente, se transfieren moléculas del solvente para compensar esta diferencia (diluyendo la solución más concentrada). En esta transferencia, se genera una presión hidrostática que tiende a compensar esta diferencia de potencial químico. Se define como ***presión osmótica,*** π, a la presión que debe ejercerse sobre la solución más concentrada para impedir el ingreso del solvente en la misma. Pero como se planteo un sistema con dos soluciones de distinta concentración, cada una de ellas tiene un valor definido de presión osmótica, por lo que en el sistema imaginado, donde se transfiere solvente de la solución más diluida (π_1) a la más concentrada (π_2), la presión que debe aplicarse es una diferencia de presión osmótica $\Delta\pi$.

Sin embargo, es posible plantear la transferencia de solvente desde la solución más concentrada hacia la más diluida. Para ello es necesario aplicar una diferencia de presión mayor a $\Delta\pi$ del lado de la solución más concentrada. Este procedimiento se conoce como ***ósmosis inversa*** y permite obtener a partir de soluciones acuosas salinas, agua de calidad para el consumo humano u otras aplicaciones. El tratamiento permite separar y eliminar sólidos disueltos hasta un 95-99%, compuestos orgánicos, material coloidal disperso en la solución, virus y bacterias en general hasta un 99%. En general, las dimensiones del material a ser separado son inferior a 0,01 μm, diferenciándose notablemente de la filtración común, donde es posible separar partículas de dimensiones superiores a 1 μm.

En Argentina y otros países, la ósmosis inversa se emplea para obtener agua potable de agua de mar y de pozo y para la producción de agua ultrapura para uso industrial.

La ósmosis inversa es una técnica que no requiere consumos significativos de energía y al no existir cambios de fase, no hay energía que entregar como en una destilación, pero si es

necesaria para la operación de equipos de bombeo para forzar la transferencia de solvente a través de una membrana apropiada.

Técnicamente, el proceso de transferencia es continuo, esto es, el agua a tratar pasa a través de la membrana, forzando a que el agua se recoja de un lado de la membrana y los solutos (inorgánicos y orgánicos) quedan del otro lado, desde se alimenta el sistema aumentado la concentración de los distintos constituyentes (Fig. 8.6).

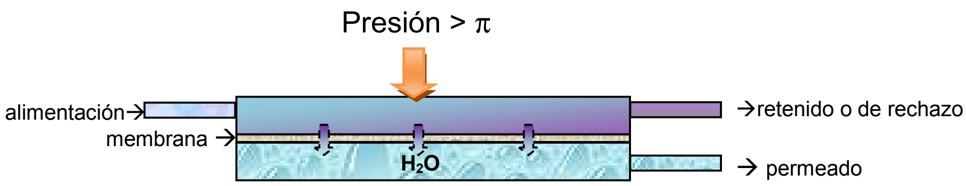


Fig. 8.6: Esquema de funcionamiento de una membrana en ósmosis inversa

Como se esquematiza en la Fig. 8.6, la corriente de alimentación se divide en dos, aquella que contienen los constituyentes, que, junto con el agua, pueden atravesar la membrana (corriente de permeado) y la que arrastra aquellas especies que no atraviesan la membrana (corriente de rechazo). En este tipo de tecnología, un papel importante lo juegan los distintos tipos de membranas que pueden ser empleadas. Casi en su mayoría, están preparadas de distintos tipos de polímeros, acetato de celulosa, poliamidas aromáticas, etc. Un parámetro de interés es el coeficiente de rechazo, que expresa la relación relativa existente entre la concentración de alimentación y la del permeado, de manera tal que $(C_a - C_p)/C_a$. Esta relación se expresa en porcentaje. En general, las concentraciones se expresan en g·L^{-1}. En el caso de las membranas de poliamidas, los coeficientes de rechazo oscilan entre 96 y 99% en NaCl.

Los tipos generales de membranas que se emplean con mayor frecuencia son las denominadas asimétrica (en general polisulfonas) y las de capa fina compuestas (generalmente poliamidas y poliureas). Estos materiales tienen poros de diámetros entre 0.0005 y 0.002 μm que son más pequeños que el de las aberturas de un filtro mecánico normal (1 a 25 μm). Esto determina que haya que aplicar un diferencial de presión en las primeras que el requerido por un material filtrante normal. Las membranas empleadas para ósmosis inversa permiten el pasaje de moléculas de dimensiones similares a las de agua, mientras que los iones inorgánicos y orgánicos son rechazados electrostáticamente por la repulsión que se genera en la superficie de la membrana. En el caso de membranas de acetato, es conveniente emplearlas en intervalos relativamente estrechos de temperatura (18-30 °C). Este tipo de membrana se hidroliza, y la velocidad de esta reacción se incrementa con el aumento de la temperatura.

La presencia de material coloidal y particulado pueden provocar incrustaciones del lado de la corriente de alimentación, provocando fallas en el proceso de ósmosis inversa. Por este motivo, el agua a tratar se suele someter a procesos de filtración previos para remover este tipo de material.

El acetato de celulosa sigue siendo una membrana adecuada en el tratamiento de aguas de residuo, pero la evolución en este campo determina que su empleo en equipos de ósmosis inversa haya sido desplazado por las membranas de poliamidas. El acetato de celulosa tiene algunas ventajas como el mayor flujo por unidad de superficie y coeficiente de rechazo del 90% en NaCl, la remoción de fosfatos es mayor al 95%, la remoción de amoniaco excede el 90% y la remoción de nitrito y nitrato oscila entre el 84-97%.

Durante la Segunda Guerra Mundial, se desarrollaron membranas semipermeables de nitrato de celulosa para purificar aguas contaminadas con bacterias. Asimismo, el desarrollo de membranas semipermeables fue importante para tratamiento en diálisis (riñón artificial) y desalinización de aguas. Otras membranas semipermeables se han preparado desde mediados del siglo XX, como las fabricadas de acetato de celulosa (1962), poliamida y cloruro de polivinilo, policarbonato (1963), polipropileno, politetrafluoroetileno (1970), polisulfon (1979), fluoruro de polivinilideno (1980), poliéster (1980). La mayoría de las membranas son materiales poliméricos por su bajo costo y la maleabilidad del material, algunos como el polisulfano pueden operar hasta 90°C y 15 bar. Además, en procesos de desalinización poseen una ventaja importante desde el punto de vista energético.

Las membranas de poliamida aromática operan con menor presión, por lo que disminuye la inversión en energía para el funcionamiento de las bombas mecánicas. Estas membranas dan buena calidad en el agua y no requiere condiciones específicas de pH. Poseen un buen rendimiento y una adecuada estabilidad. El mayor inconveniente es que las aguas con cloro la destruyen, por lo que, de existir, estas aguas deben quedar libre de esta especie antes de ingresar a la membrana. Para su eliminación, se incorpora un filtro de carbón activado o bien un producto como el sulfito de sodio, que actúa como agente reductor.

La ósmosis inversa se emplea intensamente en distintos tipos de procesos de tratamientos de agua, entre los que se mencionan:

- Agua de alimentación de calderas y de torres de enfriamiento tanto para servicios públicos e industriales y en generación de energía.
- Descontaminación de aguas superficiales y aguas subterráneas,
- Potabilización de agua de mar o aguas salobres,
- Obtención de agua para uso en industria farmacéutica y preparados farmacéuticos.
- Agua ultrapura en industria de alimentos e industrias electrónicas,
- Agua para industria química e industria papelera, etc.
- Desde la primera década del siglo XXI se ha comenzado a usar la ósmosis inversa para eliminar el etanol de los vinos de consumo. El proceso permite que el permeado conste de agua y alcohol, mientras que el retenido se haya concentrado en los otros constituyentes del vino. La alimentación se realiza introduciendo el vino a tratar en el equipo de ósmosis inversa. El retenido se vuelve al tanque de alimentación y se le recicla al menos 10 veces. Finalmente, al concentrado se le diluye con agua para obtener el producto final para la venta. Un proceso similar se emplea para producir cerveza sin alcohol, debiéndose en el concentrado final agregar la cantidad adecuada de agua y CO_2 para la formación de espuma durante su consumo.

Las membranas utilizadas para ósmosis inversa deben tener alta permeabilidad y especificidad, tolerar las condiciones del proceso, como elevada presión, temperatura, pH, sin que se modifiquen sus características, resistencia mecánica y resistencia química. Asimismo, deben proporcionar un adecuado grado de separación, ser durables con un tiempo de vida mayor a 2 años para que el proceso resulte rentable.

Los diseños de las membranas varían, pudiendo emplearse láminas planas en forma de espiral enrolladas alrededor de un tubo central hacia donde se canaliza el agua permeada, siendo este tipo la forma empleada con mayor frecuencia. En otros diseños pueden emplearse miles de tubos huecos construidos con el material empleado en la membrana, la cual es soportada por un soporte de material polisulfónico microporoso, y este a su vez se apoya en un material de distribución del líquido permeado (Fig. 8.7 y Fig. 8.8).

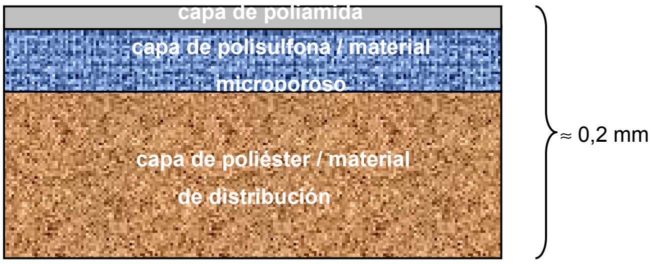


Fig. 8.7: Diseño de una membrana clásica

El líquido retenido es ahora un producto de desecho, rico en sales y orgánicos diversos. El volumen del mismo puede llegar a ser la mitad del agua que ingresa al sistema y su eliminación requiere su descarga sin pretratamientos a cursos de aguas superficiales, al mar o dispersión sobre suelo genera problemas ambientales que deben ser legislados.

En términos generales, la ósmosis inversa es adecuada para la remoción de un 90-99% de iones como fluoruro, sodio, calcio y distintos metales pesados, retienen más del 99% de compuestos orgánicos de peso molecular superior a 200 como sacarosa, colorantes, etc, incluyendo compuestos que poseen peso molecular mayores además de bacterias y virus.

Se denomina coeficiente de conversión C_c a la relación entre el caudal de permeado C_p al caudal de alimentación C_a, esto es, $C_c\% = 100 \times C_p / C_a$. A mayor valor en C_c, mayor es el agua que es permeada, pero mayor es la concentración de sales y orgánicos en el retenido. Por tal motivo, se define como factor de concentración F_c a la relación $F_c\% = 100/(100 - C_c\%)$.

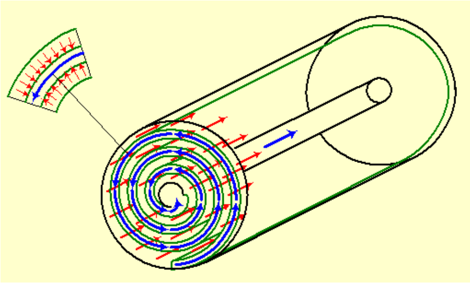




Fig. 8.8: Esquema de membranas empleadas en ósmosis inversa y membranas en espiral de uso comercial.

Un agua que posea un 20% de factor de conversión con una concentración de sales total de 400 mg.L^{-1}, se caracterizará por un factor de concentración $F_c\% = 100/(100-20) = 1{,}25$ y en el rechazo la concentración será 1,25×400=500 mg.L^{-1}.

La viscosidad del agua a tratar es un factor a considerar en la ósmosis inversa, pues un aumento de temperatura va asociado con un incremento del caudal de permeado en un 3% aproximadamente por cada grado de aumento de la temperatura.

Como el CO_2 difunde a través de la membrana, el pH del agua de permeado está más cercano a 6,0-6,5.

CAPÍTULO 9
Dispersión de contaminantes en aire. Modelo gaussiano de dispersión. Modelo de celda

9.1 Introducción

Cuando una sustancia ingresa a la atmósfera es transportado en la dirección del viento predominante y dispersado por movimientos de aire perpendicular al viento así como por turbulencia.

Estas sustancias, en particular los contaminantes, perturban la composición de la atmósfera. Esta alteración puede producir un impacto significativo en los seres vivos.

Como ya se presentara en capítulos previos, los fenómenos de difusión juegan un papel importante en los mecanismos de transferencia entre distintos compartimientos y de transporte entre las distintas regiones de la atmósfera. Estos mecanismos son

- ✓ Difusión molecular, regulado por la velocidad de las moléculas presentes, que gobiernan los movimientos desde los 90 hasta los 120 km, y los efectos gravitatorios generan capas en función de los pesos moleculares de los gases. Esta región se conoce como heterósfera,
- ✓ Difusión turbulenta, en el que existen mecanismos cooperativos entre distintos conjuntos de moléculas, proceso que es dominante hasta aproximadamente los 90 km.. Este mecanismo tiende a homogeneizar la atmósfera.

Las condiciones meteorológicas por su parte son de interés al momento de estudiar cómo se distribuye un contaminante en la atmósfera. Entre estas se incluyen:

- ***Viento***: el viento y el efecto de su velocidad jugarán un papel sobre la concentración de los contaminantes, pues a mayor velocidad mayor será la dispersión del contaminante ingresado desde alguna fuente puntual, disminuyendo su concentración local. El viento diluye y dispersa rápidamente los contaminantes en el área circundante.
- ***Estabilidad atmosférica***: Esta característica de la atmósfera está relacionada con su resistencia al cambio. En general, tiende a oponerse al movimiento vertical o suprimir las posibles turbulencias que contribuyan a la dispersión de contaminantes en el aire. El movimiento vertical, aunque menos significativo que los horizontales, son relevantes en distintos

procesos atmosféricos asociados con las nubes, precipitaciones, etc. Estos movimientos verticales, tal como se describieran en un capítulo previo, ocurren en condiciones quasi-adiabáticas. El gradiente de temperatura juega un papel importante en la estabilidad atmosférica. Al ascender el aire, más caliente en contacto con la superficie se expande a una velocidad mayor que la del proceso de transferencia de calor hacia las regiones aledañas, por lo que se enfría a una tasa de unos 10 $K.km^{-1}$, siempre y cuando durante este movimiento vertical no se produzca condensación del vapor (proceso exotérmico). En meteorología se habla de una "*expansión adiabática seca*" para diferenciarla de la "*expansión adiabática húmeda*", que tiene lugar cuando el aire está saturado de vapor de agua. Esta condensación trae aparejada una disminución de la tasa de enfriamiento hasta unos 5-6 $K.km^{-1}$. La Fig. 9.1 esquematiza este tipo de comportamiento de la temperatura versus la altura aproximada.

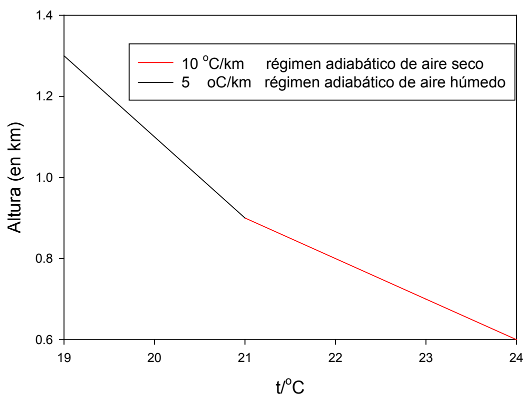


Fig. 9.1: Esquema simplificado de la variación de temperatura con la altura de la atmósfera en condiciones adiabáticas secas y húmedas. El quiebre representa el cambio de régimen frente a la condensación de vapor de agua (proceso exotérmico).

Consideremos un volumen de aire de una determinada parcela, cuya densidad es ρ_1 a la temperatura T_1 y presión p_1. Si el entorno se caracteriza por una densidad ρ a la temperatura T y presión p, dependiendo de las diferencias entre estas magnitudes podrán analizarse las condiciones de estabilidad o inestabilidad de la atmósfera.

En general, el volumen de aire experimentará un ***empuje E***, expresado como la fuerza F por unidad de volumen en el campo gravitatorio. Este empuje cumple con el principio de Arquímedes, de manera que $E = (\rho - \rho_1) \cdot g$, siendo g la aceleración de la gravedad. La aceleración que recibe dicha masa de aire será $a = E/\rho_1 = (\rho - \rho_1) \cdot g/\rho_1$. El análisis de la estabilidad atmosférica dependerá tanto de la densidad como de las diferencias temperaturas. Como se puede observa, si $\rho<\rho_1$, la aceleración será negativa, en caso contrario, esta será positiva. Para analizar el efecto de la temperatura será conveniente introducir la ecuación del gas ideal para una masa dada de aire de peso molecular <M>. Así, en general, $\rho=\langle M\rangle.p/RT$.

La presión disminuye con la altura. Pero si la diferencia de presión entre la parcela y su entorno no es muy grande, se puede aproximar $p_1=p$ para simplificar el análisis. Con esta consideración, $a \approx \frac{(T_1 - T)}{T_1} g$. Si a <0, entonces es de esperar que $T_1 < T$.

Una atmósfera se dice estable si la masa de aire que asciende o desciende tiende a volver a su posición de equilibrio. En estas condiciones, esta respuesta dificulta los movimientos verticales del aire. Para que esto ocurra, se deben cumplir las siguientes condiciones:

Caso I) Será estable si $T_1 < T$ y $\rho_1 > \rho$, para que E<0. Similares condiciones de estabilidad se cumplen si la aceleración a>0.

Consideremos una situación de partida a una altura h donde la temperatura T_1 de la parcela es igual a la del entorno $T=T_1$. Si se considera que esta masa de aire al descender su temperatura aumenta (suponiendo que este es un proceso de compresión cuasiadiabático), y la temperatura del entorno es menor que la del entorno, la diferencia de densidades entre las mismas tenderá a llevar a dicha parcela a la posición inicial. Por el contrario, si la temperatura de la parcela es menor que la del entorno, el efecto de la diferencia entre las densidades tenderá a producir el descenso de la parcela (Fig. 9.2a). Generalmente, cuando el aire más caliente está por encima del aire más frío se presentan condiciones atmosféricas estables, de ese modo se inhibe la mezcla vertical. Este comportamiento se cumple tanto en un proceso adiabático seco como húmedo. La diferencia radicará en que en el primer caso la temperatura

Caso II) Será inestable si $T_1 > T$ y $\rho_1 < \rho$, para que E>0, con a>0. Similares condiciones de inestabilidad se cumplen si la aceleración a<0. Esta situación se esquematiza en la Fig. 9.2b

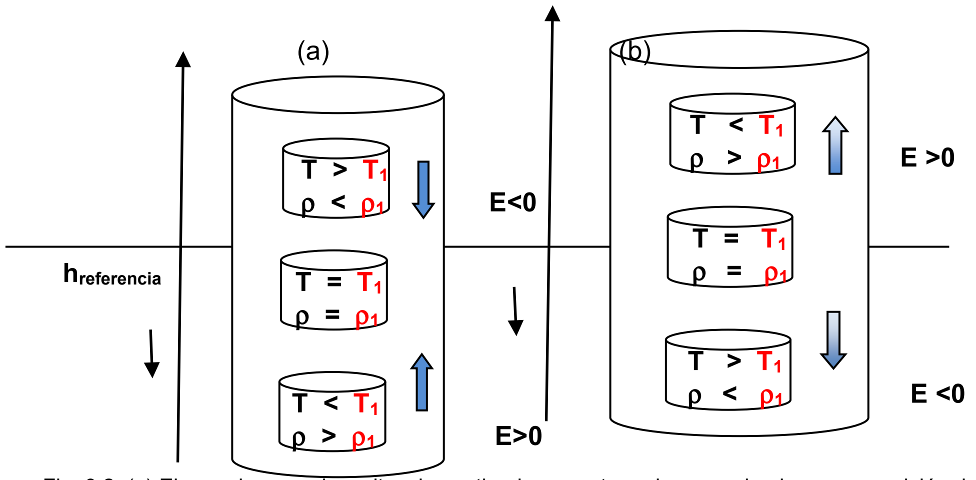


Fig. 9.2: (a) El empuje en ambas situaciones tiende a mantener la masa de aire en su posición de equilibrio El desplazamiento de la masa de aire (parcela) tiende a retornar a las condiciones iniciales dificultando los movimientos verticales (b) El empuje resultante tiende a alejar a la masa de aire de su posición inicial. En esta situación se favorece y se generan condiciones de inestabilidad atmosférica

La estabilidad o inestabilidad atmosférica se suele indicar como la ***estratificación*** de la atmósfera. En el primer caso, la estratificación se dice estable y en el segundo, la estratificación es inestable. La situación intermedia es neutra o indiferente ya que cuando la parcela asciende o desciende se mantiene en la posición que alcanza sin ser forzada a regresar a la inicial o alejarse de ella. En este caso, **E**=0 lo que es equivalente a una aceleración nula (a=0), la temperatura de la parcela de aire es la misma que la del entorno al igual que su densidad.

De manera esquemática, estos comportamientos pueden representarse en la Fig. 9.3, donde se muestran las tres situaciones descritas previamente: inestable, neutra y estable.

En principio, la absorción de radiación solar por parte del suelo lo calienta y el aire en su cercanía se calienta más durante las horas del día, por lo que tiende a ascender entrando en contacto con masas de aire a menor temperatura y mayor densidad, pudiendo crear condiciones inestables. Si el aire está contaminado, el proceso de mezcla se transformar en un proceso de dispersión del aire contaminado.

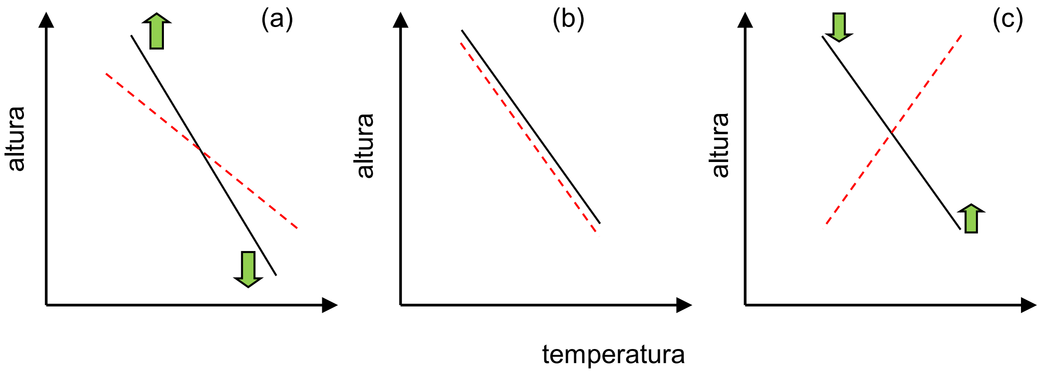


Fig. 9.3: Representación esquemática de los distintos casos asociadas con la estabilidad atmosférica en función de la temperatura de la parcela (——) y del entorno (- - -). Los casos que se describen son las condiciones de inestabilidad (a), neutra (b) y estable (c). El punto de cruce corresponde a la altura de referencia indicada en la Fig. 9.2. Las flechas las respuestas de las respectivas masas de aire de la parcela, alejándose del punto de referencia en el caso (a) y tendiendo a mantener la situación de equilibrio como se indica en el esquema (c).

En una atmósfera inestable las capas inferiores se calientan mientras que las capas superiores se enfrían. Esto nos lleva a considerar dos aspectos asociados, la *inversión térmica* y la idea de *temperatura potencial* que son de mucha utilidad en el estudio de los procesos de dispersión de contaminantes.

- ***Inversión térmica***

La existencia de esta región donde el gradiente de temperatura, que, medido desde la superficie debería disminuir con la altura, cambia de signo, juega un papel importante en el proceso de dispersión de contaminantes pues inhibe la mezcla vertical. Este cambio en el gradiente de la temperatura de negativo a positivo va asociado con el fenómeno de ***inversión térmica***. Este cambio en el gradiente puede producirse en distintos estratos dentro de la atmósfera, de manera que pueden existir distintas situaciones para observar inversión térmica. Por otro lado los perfiles de temperatura en función de la altura y los cambios en los gradientes varían en el día.

El comportamiento de los perfiles de temperatura durante la noche determina que el suelo pierda energía térmica y el aire se caliente a medida que asciende (gradiente positivo) hasta una cierta altura (que varía también con la hora de la noche) donde este gradiente se vuelve negativo. A medida que el sol calienta el suelo, el aire se calienta en el suelo pero se enfría a medida que asciende (gradiente negativo) hasta una altura donde vuelve a cambiar el signo del

gradiente. En la Fig. 9.4 se esquematizan algunas posibles situaciones de inversión térmica a distintas horas del día.

Se llama ***capa de inversión*** a las regiones comprendidas entre dos cambios de gradientes, siendo el límite inferior aquel donde el gradiente cambia de negativo a positivo y el superior donde varía de positivo a negativo. Por lo tanto, la estratificación de la tropósfera no responde a un comportamiento uniforme de los regímenes de temperatura versus altura desde el suelo.

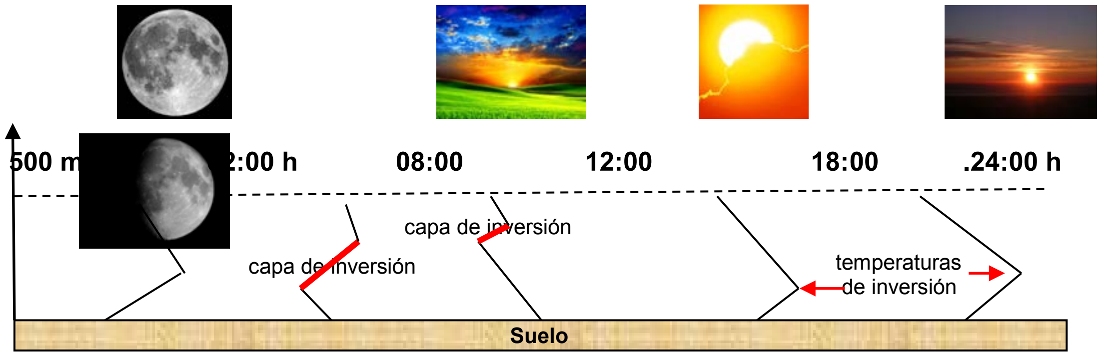


Fig. 9.4: Perfiles de temperatura en la baja atmósfera a distintas horas del día entre el suelo y una altura de 500 m aproximadamente, Se muestran esquemáticamente las temperaturas y capas de inversión

Cuando el aire más caliente está por encima del aire más frío a la altura del suelo se presentan condiciones atmosféricas estables en la baja atmósfera. Si un contaminante se introduce en esta región a una cierta altura del suelo, como en ocurre con una chimenea o edificios elevados, el mismo quedará "atrapado" en esa región, pues la capa de inversión actúa como una "tapa" o tapón para el desplazamiento vertical, y los posibles contaminantes permanecen en la zona baja con un aumento en su concentración local, pudiendo impactar en el suelo.

Cuando el potencial contaminante se descargue en una capa de inversión por encima de la región donde el gradiente de temperatura cambia de negativo a positivo, el compuesto quedará sometido al régimen de los vientos superiores sin alcanzar el suelo.

En horas de la noche, a consecuencia de la emisión térmica, la inversión térmica se produce a partir del suelo (Fig. 9.4). La emisión infrarroja desde el suelo es más importante a partir del atardecer. Este efecto es más significativo en las noches de invierno, donde se observa la presencia de nieblas y cuya altura suele coincidir con el de la capa de inversión.

Cuando el gradiente de temperatura es negativo, el aire tiene menor densidad en la superficie del suelo, se eleva y es reemplazado por aire de menor temperatura de las regiones superiores, dando lugar a la mezcla de y dispersión de los contaminantes dentro de la tropósfera. Por el contrario, si el gradiente de temperatura es positivo, el aire es más denso en la baja atmósfera y si en esa parcela hay un contaminante, este queda atrapado en la capa inferior incrementando su concentración a nivel de suelo.

En este marco, en el lenguaje meteorológico, se define como ***capa límite atmosférica*** (atmospheric boundary layer -ABL-) o ***capa límite*** a la región de la troposfera que se halla en contacto con la superficie de la tierra o de aguas. Esta capa se extiende por unos 10-11 km a

partir del suelo. Refiriéndonos a la Fig. 9.4, la temperatura de esta capa varía en tiempo y espacio, pero en general por encima de los 1500 m su temperatura no presenta fuertes oscilaciones y se emplea como criterio para estimar la altura de la capa ABL. Dentro de esta capa, las variables normales relacionados con los fenómenos de transporte (calor, masa y momento) necesarios para describir la parcela presentan turbulencia o fluctuaciones y el mezclado vertical es muy importante. A su vez, la topografía de la región juega un papel relevante en todos estos procesos, incluyendo las posibles diferencias de calentamiento entre el día y la noche. En la Fig. 9.5 se esquematiza un perfil más adecuado para los cambios de temperatura dentro de la capa límite, donde se puede observar que independientemente del comportamiento del gradiente de temperatura en el límite inferior de la atmósfera, estos se vuelven indistinguibles a alturas superiores a los 1,5 km.

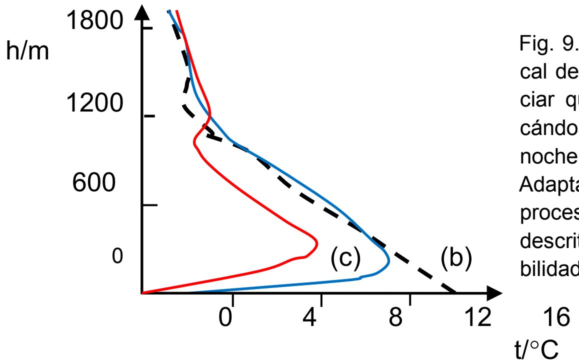


Fig. 9.5: Esquema de una potencial evolución del perfil vertical de temperatura según las horas del día. Se puede apreciar que los gradientes de temperatura cambian, ejemplificándose tres situaciones posibles: (a) 15 h (- - -), (b) medianoche 24 h ( ) (c) 6 h ( ).
Adaptado de B. Sportisse, "Pollution atmosphérique; des processus á la modélisation", Springer, 2008. La situación descrita por el perfil (a) corresponde a situaciones de inestabilidad atmosférica.

- ***Temperatura potencial θ***

Este es un concepto muy importante en el análisis de mezcla y transporte de contaminantes. En el lenguaje de la meteorología, se la designa con la letra θ. Esta temperatura es la que le correspondería a una parcela de aire a una cierta altura si la expansión o compresión de esta masa de aire lo hubiese hecho en condiciones adiabáticas. Si T y p son las temperatura y presión de dicha parcela y p_0 como presión de referencia, normalmente 10^5 Pa, valor que es aproximadamente del orden de 1 atm = 101325 Pa.

Recordando las relaciones de Poisson para los procesos adiabáticos reversibles que experimenta un gas ideal, esto es,

$$p \cdot V^{\gamma} = C_1 \quad y \quad T \cdot V^{R/C_V} = C_2, con \quad \gamma = C_p / C_V \ y \ C_p - C_V = R$$

En estas ecuaciones C_1 y C_2 son constantes que pueden evaluarse a partir de condiciones conocidas de p, V y T en alguno de los estados por los cuales el sistema evoluciona adiabáticamente. La combinación de estas relaciones conduce a $T \cdot p^{\gamma/(\gamma-1)} = T \cdot p^{R/C_p} = C_3$.

La temperatura potencial θ se calcula para una parcela a p y T respecto de la presión de referencia como $\theta \cdot p_0^{R/Cp} = T \cdot p^{R/C_p}$, o lo que equivalente a $\theta = T \cdot (p/p_0)^{R/C_p}$. La validez de las relaciones de Poisson son equivalente a la constancia de la entropía en un pro-

ceso adiabático. En consecuencia, la idea de un proceso isoentrópico describe un proceso sin cambio en la temperatura potencial en toda la región de la parcela que se expande adiabática y reversiblemente.

Si en la parcela hay un contaminante o gases en bajas concentraciones (traza), presenta una temperatura potencial constante se dice que está uniformemente mezclado dentro de la parcela de aire. Además, la parcela tiene cierta tendencia a conservar su temperatura potencial, por lo que la trayectoria que sigue la misma es un indicador de su evolución temporal.

En general, si se comparan los gradientes de temperatura dT/dz y $(dT/dz)_{adiabático}$ el correspondiente al gradiente en la temperatura potencial dθ/dz, siendo z la altura desde el suelo de la parcela estudiada, se darán las siguientes situaciones típicas para la ***capa límite*** ABL sin condensación del vapor de agua o aire húmedo:

- ✓ $d\theta/dz > 0$ entonces la capa límite ABL es estable. Esta situación se corresponde a los casos (b) y (c) de la Fig. 9.4). Esta situación es consistente con un gradiente $(dT/dz) > (dT/dz)_{adiabático}$
- ✓ $d\theta/dz < 0$, corresponde a una capa límite inestable, esto es $(dT/dz) < (dT/dz)_{adiabático}$
- ✓ $d\theta/dz = 0$, se hablará de una atmósfera neutra, en cuyo caso $(dT/dz)=(dT/dz)_{adiabático}$.

- ***Topografía***

La existencia de cualquier tipo de obstáculo o simplemente la topografía del terreno, pueden inducir turbulencias en las masas de aire generando flujos de aire alrededor de ellos. Estas turbulencias dependerán del ángulo que formen el eje del obstáculo y de dirección del viento. Entre estos se deben considerar las montañas y sus laderas, la superficie de aguas, particularmente la de mares y océanos, así como las resultantes de la actividad humana que incluyen las construcciones urbanas.

- ***Efecto de la montañas y cadenas montañosas***

Un ejemplo de interés sobre los efectos de las elevaciones montañosas como el que se genera en la cordillera de los Andes en regiones de Argentina, particularmente en la Provincias de San Juan y Mendoza. El viento descendente, seco y caliente es conocido como ***El Zonda***. Sus propiedades (cálido y seco), tiene su origen en el comportamiento de los vientos provenientes del Océano Pacífico. Estas corrientes de aire frías y húmedas asciende en la parte occidental de la cordillera. A medida que asciende, este se enfría observándose lluvias y nieves en las altas cimas. El aire que ingresa al territorio argentino desciende aumentado su temperatura al incrementar la presión del aire a medida que se acerca al suelo, tal como se describiera en las secciones anteriores (compresión adiabática). Quienes han tenido la experiencia de soportar el viento Zonda, reconocen su temperatura (hasta los 40 °C), su baja humedad (aire muy seco) y sofocante. En la Fig. 9.6 se esquematiza el efecto de las montañas sobre el comportamiento de las corrientes de aire. En la literatura se le describe como efecto Föhn, el cual corresponde al viento que sopla en los Alpes del continente europeo.

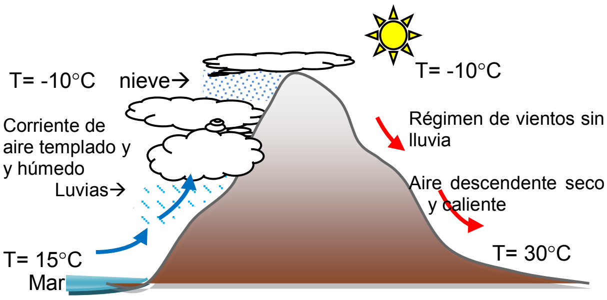


Fig. 9.6: Descripción esquemática del comportamiento de los vientos templados y húmedos que ascienden la ladera de una montaña, que da origen a la formación de nubes, lluvias y eventualmente nevadas en la cima por el enfriamiento adiabático y luego descenso asociado con un calentamiento por compresión adiabática. Las flechas indican la circulación de las corrientes de aire.

- ***Efecto de las superficies marítimas***

En el caso de la superficie marina, hay que tener presente las diferencias entre las capacidades caloríficas de un suelo y del agua. Como se viera previamente, la superficie de la tierra se calienta por acción de la radiación solar más rápidamente que las aguas de mar por las diferentes capacidades caloríficas. De día el viento sopla desde el mar hacia la tierra, mientras que durante la noche el sentido es el inverso. Por lo tanto, en zonas costeras por su comportamiento de circulación relativamente cerrado a hacen que los contaminantes se dispersen dentro de un volumen de aire relativamente ilimitado.

- ***Efecto de la estructura urbana y construcciones edilicias***

Las edificaciones urbanas perturban la circulación de los vientos y el flujo del mismo alrededor de las mismas. Las Fig. 9.7 muestran distintos tipos de construcciones, sobre las cuales la circulación del aire puede variar por la disposición de los edificios y la existencia de espacios abiertos, así como la existencia de áreas rurales en su entorno.

Si la estructura, por su diseño y construcción, posee características aerodinámicas el flujo de aire se desplaza a su alrededor con un menor grado de perturbación.



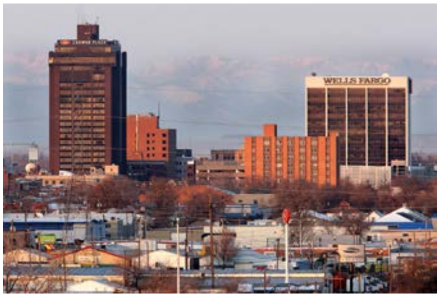


Fig. 9.7: Tipos de construcción. La foto de la derecha corresponde a una vista de la ciudad de La Plata. En ambas fotos se aprecian los cortes angulares de los edificios así como distintas alturas y espacios donde la resistencia al flujo de viento es menor. En el caso de la ciudad de La Plata, la rosa de los vientos es bastante compleja, la que también está sujeta a las características del Río de La Plata.

Las ciudades tienen influencia en la estructura de la capa límite atmosférica. Los modelos muestran que la distribución de las edificaciones con distintas alturas y dimensiones ejercen una importante dependencia de la capa límite frente a la velocidad de los vientos y la humedad de los suelos rurales.

Por efecto de las calefacciones y la circulación de vehículos la temperatura urbana es más elevada que la del campo de los alrededores, por tanto el aire asciende en el centro de las ciudades y desciende sobre las zonas rurales y los suburbios que las rodean.

Las estructuras que se muestran en la Fig. 9.7 poseen perfiles cortantes y esquinas, hecho que da normalmente a la formación de movimientos turbulentos en las corrientes de aire. La presencia de esta turbulencia es un factor importante en la mezcla de contaminantes en la atmósfera, fuese aquella generada por fuentes fijas (industrias en el área) o móviles (vehículos de distintas características).

En la Fig. 9.8 se esquematizan posibles situaciones del perfil de las corrientes de aire al encontrarse con estructuras.



Fig. 9.8: Distribución esquemática de vientos alrededor de edificios que son ejemplos de mecanismos que conducen a turbulencias favorables para la mezcla y la dispersión de contaminantes en la atmósfera urbana. Las flechas indican los flujos de aire.

En las áreas urbanas es relevante la comprensión de los procesos que gobiernan los fenómenos de transporte (momento, energía y masa) entre la superficie urbana y la atmósfera. Este tipo de análisis es relevante al momento de comprender los modelos que describen la dispersión de contaminantes en la atmósfera por su dependencia de las condiciones meteorológicas.

Hay dos factores relevantes que deben considerarse en relación a las áreas urbanas. Uno de ellos, de carácter mecánico y el otro de naturaleza térmica. La acción mecánica tiene efecto de arrastre en el mecanismo de transferencia de energía generando turbulencias, mientras que la térmica produce calentamientos diferenciados entre las distintas superficies iluminadas por el sol, flujo de energía como calor hacia la atmósfera principalmente. Ambos factores influyen en la estructura de la capa límite urbana y la dispersión de contaminantes.

Distintos resultados de campo y de modelado de atmósferas urbanas muestran que durante la noche, los efectos térmicos son más importantes en la parte inferior de la capa límite, mientras que los mecánicos son dominantes en la parte superior de dicha capa. En las horas del día, la evolución de la altura de la capa límite sobre las ciudades está gobernada por factores térmicos. Las interacciones en la capa límite matinal de los factores térmicos y mecánicos tienden a reducirla. Durante la noche, los factores mecánicos resultantes entre el flujo de aire y las edificaciones tienden a retrasar la disminución de la altura de la capa límite atmosfé-

rica (Mihalis Lazaridis, First Principles of Meteorology and Air Pollution, Environmental Pollution series, volumen 19, Springer, 2011).

- **Emisiones gaseosas. El efecto del gradiente térmico sobre las plumas.**

Las fuentes de emisión de contaminantes pueden ser fijas o puntuales (por ejemplo, chimeneas) o puntuales (automóviles, ómnibus, motos, etc).

Los vehículos emiten gases contaminantes, los que se mezclan con el aire y se distribuyen como consecuencia de las turbulencias que fueron descritas previamente.

En el caso de las fuentes fijas, la altura de la edificación o chimenea determina el proceso de distribución la atmósfera. Este aspecto de la dispersión está determinado por la altura de la capa límite, la que puede ser mayor o menor a la fuente de emisión. La combinación de los movimientos verticales y horizontales del aire influye en el comportamiento de las plumas de fuentes puntuales (chimeneas).

En la figura 9.9 se muestran dos casos en función de la estabilidad o inestabilidad atmosférica.

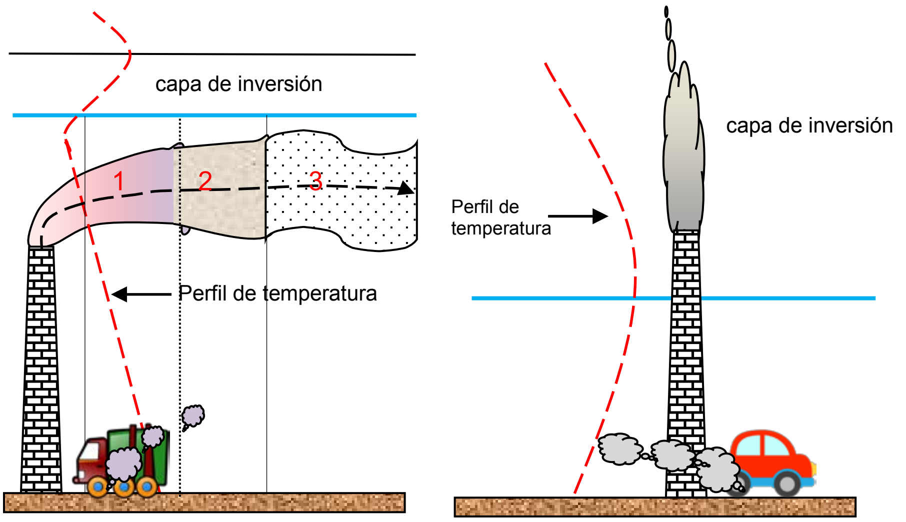


Fig. 9.9: Ejemplos de plumas de emisiones fijas y móviles. En el esquema de la izquierda la temperatura de inversión es superior a la altura de la columna correspondiente a una atmósfera inestable. En el esquema de la derecha, la atmósfera es estable. En ambos casos las fuentes móviles contaminan la atmósfera inferior pues sus emisiones se realizan por debajo de la capa de inversión. Las regiones indicadas como 1, 2 y 3 señalan distintos estados de la pluma: térmica, intermedia y difusiva respectivamente.

En la Fig. 9.9 se puede observar que la pluma originada en columna de menor altura que la capa de inversión queda atrapada debajo de ella, a diferencia de la correspondiente a la columna que se halla por dentro o sobre la región de inversión se eleva, mezclándose y transportándose sin alcanzar el suelo. En el primer caso, no es posible el transporte de gases hacia las regiones superiores y los gases quedan atrapados impactando en las regiones inferiores, pudiendo afectar la salud humana. Las fuentes móviles (autos, autobuses, camiones, etc.), por otro lado, son factores importantes en el proceso de contaminación de la atmósfera.

Si la capa de inversión se desplaza hacia arriba, la región entre la base de la capa y el suelo se incrementará, permitiendo la transferencia de los contaminantes en un volumen mayor de

aire en comparación con la situación donde el límite se desplaza hacia abajo. En este último caso, la mezcla se produce en un volumen o masa de aire menor incrementando la concentración de los contaminantes, pudiendo llegar a superar los límites permitidos para la salud humana. A la región entre el suelo y la base de la capa de inversión se le conoce también como ***capa de mezclado***. Esta región es más baja durante las horas tempranas del día y se incrementa en las horas tempranas del día (ver Fig. 9.5).

Situaciones similares se dan en regiones contenidas entre montes o montañas, como se aprecia en la Fig. 9.10.

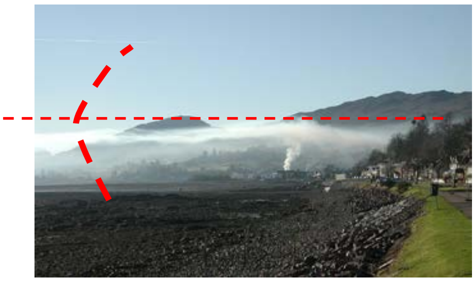




Fig. 9.10: Imágenes de inversión de temperatura en valles (a la izquierda). A la derecha se observa una pintura china resaltando un paisaje brumoso realizada por Ma Yuan (ca. 1160-1225) durante la dinastía Song, (https://study.com/academy/lesson/ancient-chinese-landscape-painting.html).

En la Fig. 9.11 se esquematizan algunos tipos de geometrías de plumas y su clasificación propuesta en la literatura, (P. E. Church "Dilution of Waste Stack Gases in the Atmosphere,"Industrial Engineering Chemistry, **41**, (1949) 3753-3756).

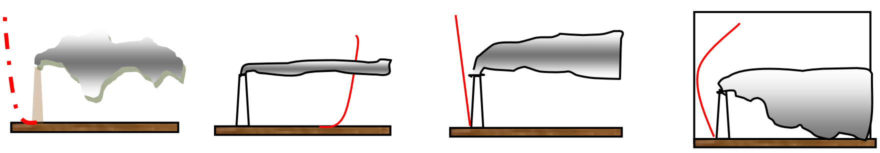


Fig. 9.11: Tipos de plumas en función del perfil de temperatura de la atmósfera: De izquierda a derecha (a) espiral, bucle o serpenteante (b) abanico (c) cónica (d) fumigante. El perfil de temperatura se esquematiza con líneas rojas, bajo la condición que la temperatura aumenta hacia la derecha de cada gráfico.

Las plumas en espiral tipo (Fig. 9.11 a) se producen en condiciones muy inestables resultante de un importante gradiente adiabático y un importante calentamiento solar. Estas condiciones de inestabilidad favorecen la dispersión de contaminantes, pero los movimientos del

aire, pueden favorecer que las plumas alcancen el suelo periódicamente, incrementando la concentración de contaminantes a ese nivel.

Las plumas en abanico (Fig. 9.11 b) se extienden horizontalmente sin mezclarse verticalmente. Se observan en condiciones donde la temperatura aumenta con la altura. Normalmente no alcanzan el suelo, se observan durante la noche, con vientos suaves y cielos claros.

La plumas en cono o cónicas (Fig. 9.11 c) se producen en condiciones neutrales o ligeramente estables y pueden observarse durante días nublados o ventosos.

En la Fig. 9.11 d se muestra un tipo de pluma denominada fumigante. Este comportamiento se observa cuando la pluma se emite justo por debajo de la capa de inversión y puede ser causante de fuertes contaminaciones en el aire. El suelo se calienta durante la mañana, generando inestabilidad en la capa de aire y cuando esta alcanza el nivel de la pluma bajo la capa de inversión, el aire contaminado puede dirigirse hacia abajo alcanzando el suelo. La fumigación aumenta la concentración de contaminantes a nivel del suelo. Esta condición ha sido favorecida por cielos despejados y vientos suaves. Para evitarlas, las chimeneas deben ser de altura elevada.

El perfil de las plumas depende, en función de la circulación de los vientos, de condiciones topográficas (montañas, colinas, etc.) y urbanísticas. En la Fig. 9:12 se aprecian dos situaciones posibles en función de la dirección del viento

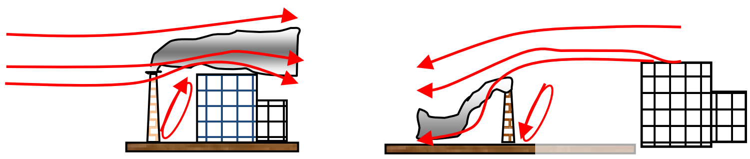


Fig. 9.12: Comportamiento de una pluma en las cercanías de torres urbanas en función de la dirección del viento. En situaciones como el esquema de la derecha, la pluma puede alcanzar el suelo.

Estos comportamientos muestran que el desarrollo de predicciones basadas en modelos precisos de la dispersión de contaminantes es un desafío importante en el campo de las ciencias ambientales.

La ubicación de una fuente fija, como el caso de una chimenea, o la construcción de un edificio en las cercanías de la fuente, es un aspecto que debe considerarse en el diseño urbanístico de una población o una ciudad. En general, consideraciones empíricas proponen que la distancia de la fuente a la construcción debe estar en el orden de 10 veces la altura del edificio, y en caso de no ser posible, la altura de la chimenea debe ser unas 2,5 veces mayor que la altura del edificio (V. Espert Alemany y P. A. López Jiménez, Dispersión de contaminantes en la atmósfera, Alfaomega, España, 2004).

9.2 Modelos de dispersión

La dispersión de los efluentes que proceden chimeneas depende de muchos factores interrelacionados entre los que se incluyen la naturaleza física y química de los efluentes , las características meteorológicas del ambiente, la ubicación de la chimenea en relación con las obstrucciones al movimiento del aire y la naturaleza del terreno que se encuentra en la dirección del viento que vienen de la chimenea.

En la mayoría de los casos, los gases y partículas contaminantes industriales que son inyectados al aire circundante están a una temperatura mayor. Si hay emisión partículas de diámetro mayor a los 30-50 μm, estas sedimentan, pero si son menores, su velocidad de sedimentación es muy baja y se mueven acompañando el desplazamiento de la pluma.

Estos gases poseen un impulso vertical inicial asociado con un factor de flotabilidad, los cuales contribuyen a aumentar la altura promedio de la pluma por encima de la chimenea pero decrecen a media que la pluma difunde en la atmósfera. En ausencia de vientos o vientos suaves, la pluma puede ascender lo suficiente con un grado de impacto menor sobre el suelo. Los vientos, por otro lado, pueden desviar la pluma en su dirección. La dilución de la pluma es proporcional a la velocidad promedio del viento y/o a su altura promedio. Por estos motivos, un factor importante a considerar es la altura de la pluma en la etapa inicial.

La dispersión de contaminantes en la atmósfera es función de la superficie del terreno, de la estratificación atmosférica, la altura de la pluma y de la velocidad del viento.

Por ejemplo, en condiciones de una atmósfera neutra, la turbulencia genera un mecanismo de entremezclado entre las distintas parcelas de aire, contribuyendo a la transferencia de aire contaminado hacia regiones donde la atmósfera esté menos afectada por sustancias contaminantes.

La predicción de la concentración de un contaminante en la zona que rodea a la fuente emisora presenta un interés especial para predecir su impacto sobre la atmósfera y la región circundante así como establecer pautas relacionadas con la calidad del aire.

Esta predicción depende de una serie de variables propias de la atmósfera como de las características de la fuente emisora. En la literatura se han propuesto distintos modelos para simular y aproximar el impacto de la emisión de contaminantes en condiciones reales.

En las siguientes secciones se analizaran algunos modelos de distribución de contaminantes resultantes de fuentes fijas.

Modelo de difusión turbulenta

En la Fig. 9.13 se muestran los procesos mínimos que deben considerarse en la dispersión de contaminantes atmosféricos a incluir en el modelado atmosférico: superficie del terreno, de

la estratificación atmosférica, la altura de la pluma, difusión (turbulenta) y la velocidad del viento (advección).

La dispersión de los contaminantes es la suma de procesos de difusión turbulenta, advección relacionada con el arrastre de la pluma por el viento, donde también deben incluirse la fuente de ingreso del contaminante y los procesos asociados con los sumideros, como la sedimentación gravitatoria (que dependerá de las dimensiones de las partículas presentes en la pluma), reacciones químicas térmicas y fotoquímicas.

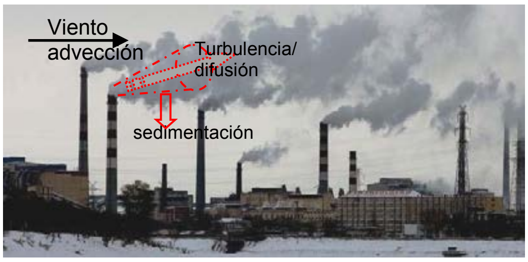


Fig. 9.13: Esquema de los procesos a considerar en el modelado de plumas resultantes de una fuente fija: fuente, difusión por turbulencia, advección por acción del viento y sumideros potenciales como la deposición por la acción de la gravedad. Adaptado de J. Stockie, *The Mathematics of Atmospheric Dispersion Modeling*, in SIAM Review, Society for Industrial and Applied Mathematics, **53** (2011), 349–372.

El flujo difusional J_D está descrito por la primera ley de Fick (ver Capítulos 3 y 4). Así, $\overline{J_D} = -D \cdot \nabla c$, donde **∇**c es el gradiente de concentración. Tanto $\mathbf{J}_D$ como ∇c son magnitudes vectoriales. La concentración en distintos elementos volumen cambian con la distancia al sistema de coordenadas de origen (fuente) y del tiempo.

En ausencia de fuentes y/o sumideros, la segunda ley de Fick toma la forma $\frac{dc}{dt} = -\nabla \overline{J_D} = \nabla(D \cdot \nabla c) \quad \Rightarrow \quad \frac{dc}{dt} - \nabla(D \cdot \nabla c) = 0$.

En presencia, caso contrario, es necesario introducir contribuciones adicionales, que permiten esta última ecuación como $\frac{dc}{dt} + \nabla \cdot \overline{J_D} = S = S_f - S_s$, donde S simboliza la diferencia de los términos de fuentes (S_f) y/o sumideros (S_s).

Si además del flujo difusivo o turbulento se le acopla el flujo de advección o de arrastre J_A, debido al desplazamiento del fluido, entonces el flujo total será $J=J_A+J_D$.

El flujo por advección de una sustancia cumple con la ecuación $\overline{J_A} = c \cdot \overline{U}$, siendo el vector velocidad expresable en forma estándar como $\overline{U} = i.u + j.v + k.w$. En los parágrafos siguientes, se elegirá a la compone u coincidente con la dirección del viento, mientras que las compo-

nentes v y w corresponderán a las direcciones transversales a la del viento y c la concentración del potencial contaminante.

En consecuencia, la Ec. 9.1 expresa la variación temporal de la concentración

$$\frac{dc}{dt} + \nabla \cdot \left(J_A + J_D\right) = S \qquad \text{Ec. 9.1}$$

En ausencia de transporte por advección y de fuentes/sumideros, y considerando que la difusión es isotrópica caracterizado por el mismo valor D para los coeficientes de, la Ec. 9.1 toma la forma más conocida la segunda ley de Fick, $\frac{dc}{dt} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)$, tal como se explicara en los Capítulos 3 y 4 al discutir estas leyes.

En general, la Ec. 9.1 toma la forma

$$\frac{dc}{dt} + \nabla\left(c \cdot U\right) + \nabla \cdot \left(-D \cdot \overline{\nabla} c\right) = S \qquad \text{Ec. 9.2}$$

Desarrollando los términos en la Ec. 9.2,

$$\frac{dc}{dt} + u\frac{\partial c}{\partial x} + v\frac{\partial c}{\partial y} + w\frac{\partial c}{\partial z} = \nabla \cdot \left(D \cdot \overline{\nabla} c\right) + S \qquad \text{Ec. 9.3}$$

La mayoría de los flujos atmosféricos son de naturaleza turbulenta. Por este motivo, a las componentes u, v y w deben sumarse contribuciones de carácter aleatorio u', v' y w'.

La Ec. 9.2 puede aplicarse a flujos turbulentos, considerando que las componentes de velocidad es suma de dos contribuciones, una lenta U y otra fluctuante U', de manera que para cada componente se tendrán las relaciones u+u', v+v' y w+w'. Dado el carácter aleatorio de las contribuciones u', v' y w', sus valores medios serán nulos.

Por lo tanto, introduciendo estas expresiones en la Ec. 9.3, se obtiene la expresión conocida como la ecuación de advección-difusión (Ec. 9.4),

$$\frac{dc}{dt} + u\frac{\partial c}{\partial x} + v\frac{\partial c}{\partial y} + w\frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial\left(u' \cdot c\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(v' \cdot c\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(w' \cdot c\right)}{\partial z} = \nabla \cdot \left(D \cdot \overline{\nabla} c\right) + S \qquad \text{Ec. 9.4}$$

Los productos (u'·c), (v'·c) y (w'·c) representan los flujos de masa debido a las turbulencias aleatorias en las componentes de velocidad. En efecto, (u'·c) tiene unidades de flujo asociado al carácter turbulento del proceso y dará cuenta del número de moléculas que atraviesan la unidad de área en la unidad de tiempo, y por lo tanto admite una expresión similar a la primera ley de Fick, pero reemplazando los coeficientes de difusión moleculares D por los coeficientes de difusión turbulentos K_x, K_y y K_z. Luego, los términos (u'·c), (v'·c) y (w'·c) podrán cumplir con las siguientes relaciones (S.R. Hanna, G.A. Briggs and R.P Hosker Jr, Handbook on Atmospheric Diffusion, Technical Information Center, U.S. Department of Energy, 1982, Capitulo 1)

$$(u' \cdot c) = -K_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad ; \quad (v' \cdot c) = -K_y \frac{\partial c}{\partial y} \quad ; \quad (w' \cdot c) = -K_x \frac{\partial c}{\partial z} \qquad \text{Ec. 9.5}$$

Por lo tanto, si los coeficientes de difusión turbulentos son isotrópicos, se los puede reemplazar por un único término $K=K_x=K_y=K_z$, la Ec. 9.4 se puede reescribir de la siguiente forma,

$$\frac{dc}{dt}+u\frac{\partial c}{\partial x}+v\frac{\partial c}{\partial y}+w\frac{\partial c}{\partial z}=\nabla\cdot\left(K\cdot\overline{\nabla}c\right)+\nabla\cdot\left(D\cdot\overline{\nabla}c\right)+S \qquad \text{Ec. 9.6}$$

En general, el coeficiente de difusión turbulento es mayor que el correspondiente al de difusión molecular, por lo que K>>D, y con esta consideración, la Ec. 9.6 se simplifica despreciando el término $\nabla\cdot\left(D\cdot\overline{\nabla}c\right)$. De esta manera,

$$\frac{dc}{dt}+u\frac{\partial c}{\partial x}+v\frac{\partial c}{\partial y}+w\frac{\partial c}{\partial z}\cong\nabla\cdot\left(K\cdot\overline{\nabla}c\right)+S \qquad \text{Ec. 9.7}$$

El término $\nabla\cdot\left(K\cdot\overline{\nabla}c\right)$ debería tratarse de la siguiente manera

$$\overline{\nabla}\cdot\left(K\cdot\overline{\nabla}c\right)=\left(\hat{i}\frac{\partial}{\partial x}+\hat{j}\frac{\partial}{\partial y}+\hat{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)\cdot\left\{\begin{vmatrix}K_x & 0 & 0\\ 0 & K_y & 0\\ 0 & 0 & K_z\end{vmatrix}\cdot\left(\hat{i}\frac{\partial c}{\partial x}+\hat{j}\frac{\partial c}{\partial y}+\hat{k}\frac{\partial c}{\partial z}\right)\right\}$$

Donde por simplicidad, los coeficientes de difusión turbulenta son los elementos diagonales de una matriz cuadrada. En general, los términos no diagonales no son relevantes por lo que no se considerarán en este análisis (S.R. Hanna, G.A. Briggs and R.P Hosker Jr, Handbook on Atmospheric Diffusion, Technical Information Center, U.S. Department of Energy, 1982, Capitulo 8).

La Ec. 9.7 no tiene solución analítica exacta, por lo que realizaremos algunos análisis que se derivan de la misma desde situaciones de baja complejidad.

- ✓ **Ecuación de Fick en una dimensión, con una fuente puntual y en ausencia de vientos.**

La ecuación de Fick en una dirección toma la forma $\frac{dc}{dt}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$. La concentración varía en el tiempo (Capítulos 3 y 4), con un coeficiente de difusión constante y las siguientes condiciones de contorno: ***(a)*** C→0 cuando t →∞, ∀ x; ***(b)*** C→0 cuando t →0, ∀ x distinto de x=0; $\int_{-\infty}^{\infty}c\cdot dx=Q*$, con Q* es la emisión instantánea por unidad de área. Q* puede tomar unidades de masa por unidad de área.

La solución de esta ecuación es conocida en la literatura, y tiene la forma $c(x,t)=\frac{Q*}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right) \quad con \quad \sigma^2=2\cdot D\cdot t$, que corresponde a una gaussiana, y σ juega el papel de la desviación estándar en la distribución normal.

- ✓ **Ecuación de Fick en tres dimensiones, con una fuente puntual instantánea Q y en ausencia de vientos.**

La ecuación de Fick, pero considerando los coeficientes de difusión D_x, D_y, D_z, para cada dirección del espacio toma la forma $\frac{dc}{dt} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$, donde se han considerado constantes de la posición. Tomando de base la expresión hallada previamente, y las siguientes condiciones de contorno: ***(a)*** C→0 cuando t →∞, ∀ x,y,z; ***(b)*** C→0 cuando t →0, ∀ x,y,z distinto de x=y=z=0; ***(c)*** $\iiint_{-\infty}^{\infty} c \cdot dx \cdot dy \cdot dz = Q$. En esta expresión Q tiene unidades de masa si c se expresa en masa por unidad de volumen.

La solución de esta ecuación diferencial para tres variables independientes forma

$$c(x,y,z,t) = \frac{Q}{(4\pi t)^{3/2}\sqrt{D_x D_y D_z}} \exp\left[-\left(\frac{x^2}{\sigma_x^2} + \frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{z^2}{\sigma_z^2}\right)\right],$$

$$con \quad \sigma_k^2 = 2 \cdot D_k \cdot t, \quad k = x, y\ o\ z\ .$$

- ✓ ***Ecuación de Fick en tres dimensiones independiente del tiempo, con una fuente continua Q a nivel del suelo y con coeficientes de difusión turbulentos y velocidad del viento u constante en la dirección x.***

La ecuación 9.7 permite plantear este tipo de comportamiento para el caso de una fuente continua a nivel del suelo. Luego, $u\frac{\partial c}{\partial x} \cong \nabla \cdot \left(K_x \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + K_y \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + K_z \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial z}\right)$. Suponiendo que la advección domina la difusión, se puede aproximar que $u\frac{\partial c}{\partial t} \gg \frac{\partial}{\partial x}\left(K_x \frac{\partial c}{\partial x}\right)$. De esta manera, se tendrá $u\frac{\partial c}{\partial x} \cong \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y \cdot \frac{\partial c}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_z \cdot \frac{\partial c}{\partial z}\right)$.

Tomando de base la expresión hallada previamente, y las siguientes condiciones de contorno: ***(a)*** C→0 cuando (x,y,z)→∞; ***(b)*** C→∞ cuando (x,y,z) →0, ***(c)*** $K_z \cdot \frac{\partial c}{\partial z}$→0 si z→0; **(d)** $\int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} c \cdot dy \cdot dz = Q \quad con \quad z > 0$, la solución aproximada de esta ecuación diferencial con u, K_y=K_z=K constantes, se debe cumplir que

$$c(x,y,z) \approx \frac{Q}{4\pi \cdot K \cdot x} \exp\left[-\frac{1}{4K(x/u)}\left(y^2 + z^2\right)\right].$$

En esta expresión Q se da en masa por unidad de tiempo, si c se mide en masa por unidad de volumen. En el exponente, la relación x/u tiene unidades de tiempo, por lo que 4·K·u/x cumple el papel equivalente a $\sigma^2 = 2 \cdot D \ \cdot t,$ ya visto previamente.

✓ ***Solución aproximada de la ecuación de Fick en tres dimensiones independiente del tiempo, con una fuente continua Q a nivel del suelo y con coeficientes de difusión turbulentos diferentes según las direcciones $K_x \neq K_y \neq K_z$ y velocidad del viento u constante en la dirección x.***

Para estas condiciones, la Ec. 9.7 admite solución analítica si se realizan las siguientes aproximaciones:

1.- El contaminante es emitido por una fuente puntual a un velocidad constante Q. Si se trata de una chimenea de altura H ubicada en el origen de en un sistema de coordenadas *ad hoc*, entonces la tasa de incorporación S_f puede expresarse en forma general como

$$S_f = Q \cdot (x, y, z) \cdot \delta(x) \cdot \delta(y) \cdot \delta(z - H) \qquad \text{Ec. 9.8}$$

Donde δ(x), δ(y) y δ(z-H) son funciones conocidas bajo el nombre de "delta de Dirac". Estas tipo de función posee la siguiente propiedad

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} 0 & si \quad x \neq x_0 \\ \infty & si \quad x = x_0 \end{cases} \quad con \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) \cdot dx = 1 \quad y \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot \delta(x - x_0) \cdot dx = f(x_0)$$

La función δ(x) es por sí misma una función de densidad de probabilidad, y por lo tanto tiene unidades de cm^{-1} o de m^{-1}. El parámetro H es suma de la altura h_0 de la chimenea y de la contribución Δh debida a los efectos de flotación de la pluma o la altura de elevación de la pluma. *Esta altura H es equivalente a un punto virtual de emisión*.

No se considerarán procesos químicos que actúen como sumideros o de transformación de los contaminantes.

2.- Se supone que la velocidad $\overline{U} = u\,\hat{i} + v\,\hat{j} + w\,\hat{k}$ del viento es constante y que no hay contribuciones asociadas con las componentes v y w, sobreviviendo la componente u. Por lo tanto $\overline{U}(u,0,0) = i.u$. La componente u coincide con la dirección x y se considera que $u \geq 0$ en esa dirección.

3.- Se considerará estado estacionario en la búsqueda de soluciones de la Ec. 9.7, con u independiente del tiempo en una escala temporal suficientemente larga. Luego, $\frac{dc}{dt} = 0$

4.- Los coeficientes de difusión turbulenta K_y y K_z son constantes en las direcciones transversales al viento..

5.- No habrá contribuciones de plumas o emisores ubicadas sobre la dirección x < 0. Tampoco existirán sumideros.

6.- El suelo se considerará plano y los contaminantes no lo penetran.

7.- Se considerará que el transporte en la dirección x será también mayor que la de difusión turbulenta en esa dirección, esto es, $u\dfrac{\partial c}{\partial t}\rangle\rangle K_x\dfrac{\partial^2 c}{\partial x^2}$..

Por lo tanto, $\nabla\cdot\left(K\cdot\overline{\nabla}c\right)\approx K_y\dfrac{\partial^2 c}{\partial y^2}+K_z\dfrac{\partial^2 c}{\partial z^2}$.

Con estas aproximaciones, la Ec. 9.2 toma la forma

$$u\frac{\partial c}{\partial x}+\approx K_y\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}+K_z\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}+Q\cdot(x,y,z)\cdot\delta(x)\cdot\delta(y)\cdot\delta(z-H) \qquad \text{Ec. 9.9}$$

8.- En estado estacionario, desde una chimenea por ejemplo, la tasa de emisión Q, será igual a la tasa de transporte.

La Ec. 9.9 puede tratarse respetando las siguientes condiciones de borde

(a) C→∞ cuando x→0; correspondiente a una alta concentración en la posición de la fuente puntual

(b) C→0 cuando (x,y,z) →∞, indicando que no debe existir un impacto importante del contaminante en posiciones alejadas de la fuente emisora.

(c) $K_z\cdot\dfrac{\partial c}{\partial z}$ →0 si z→0; lo que es compatible que no hay difusión en la superficie

(d) $\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} c\cdot dy\cdot dz=Q \quad con \quad x>0$, compatible con la condición (8) enunciada previamente.

La solución de la Ec. 9.9 propuesta en la literatura es la siguiente:

$$c(x,y,z)\approx\frac{Q}{4\pi\cdot r\cdot\sqrt{K_yK_z}}\exp\left[-\frac{u}{4\cdot x}\left(\frac{y^2}{K_y}+\frac{z^2}{K_z}\right)\right] \qquad \text{Ec. 9.10}$$

con $r^2=x^2+y^2+z^2$.

La Ec. 9.10 tiene algunos problemas asociados a la dependencia espacial y la velocidad del viento.

Así, la concentración en la posición (x,0,0) la Ec. 9.10 se reduce a $c(x,0,0)\approx\dfrac{Q}{4\pi\cdot x\cdot\sqrt{K_yK_z}}$, que depende en forma inversa con x e independiente de la velocidad u. Los hechos experimentales sugieren que esta concentración a nivel del suelo dependen inversamente tanto de x como de la velocidad del viento $c(x,y,z)\propto\dfrac{1}{u\cdot x^n}$, con n=1,76.

La Ec. 9.10 presenta es una doble gaussiana, y por lo tanto es la base de modelos más elaborados, como el conocido bajo el nombre de ***"distribución gaussiana"*** para describir la dispersión de contaminantes en la atmósfera.

✓ ***Solución de la ecuación de Fick dependiente del tiempo en tres dimensiones para una fuente puntual instantánea Q y con coeficientes de difusión turbulentos K_x, K_y y K_z iguales.***

Una solución aproximada a la Ec. 9.7 se puede obtener admitiendo una distribución isotrópica de los coeficientes de difusión turbulentos $K_x=K_y=K_z=K$. De esta manera, se obtiene $\frac{dc}{dt} \cong K \cdot \nabla^2 c + S$. Si la distribución es isotrópica y solo depende de la distancia r de la fuente puntual instantánea, entonces $S = Q \cdot \delta(r, t=0)$ con $\delta(r, t=0)$ correspondiente a la función de Dirac

Para las condiciones tales que x,y,z son distintas de cero y t>0, la función de Dirac es nula y en consecuencia S=0. Introduciendo el radio vector **r**, cuyo módulo al cuadrado es $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ y reescribiendo el Laplaciano de coordenadas cartesianas a coordenadas esférica, se debe cumplir

$$\frac{dc}{dt} \cong K \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(r^2 c\right), \qquad \text{Ec. 9.11}$$

La concentración es isótropa, esto es, c(**r**,t). La integración de esta ecuación es posible recordando que $\iiint_{-\infty}^{\infty} c \cdot dy \cdot dz = Q,\ lím_{r \to 0} c(r,t)_{r \neq 0} = 0$ y $lím_{t \to \infty} c(r,t)_{r \neq 0} = 0$.

La solución a la Ec. 9.11 es ahora $c(r,t) \approx \frac{Q}{8(\pi K t)^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4 \cdot K \cdot t}\right]$.. Esta expresión es similar a la hallada previamente para el caso de la difusión molecular para una distribución no isótropa de los coeficientes de difusión.

9.3 Modelo gaussiano para contaminantes que no reaccionan

Uno de los métodos que se emplean se basan en una aproximación gaussiana para modelar la pluma en la que, en una primera aproximación, los contaminantes no experimentan reacción. Este modelo fue propuesto por distintos autores (O. G. Sutton, , A Theory of Eddy Diffusion in the Atmosphere, Proc. *R. Soc. (London), Ser. A* , **135** (1932) 143; F. Pasquill, The Estimation of the Dispersion of Windborne Material, *Meteorol. Mag.,* 90 (1961), 33-49, entre otros). En este modelo se considera una fuente que emite en forma continua efluentes con una tasa Q expresada en masa por segundo desde una fuente a una altura H desde el suelo. La velocidad del viento se supone constante

La Ec. 9.9 es la base para desarrollar el modelo gaussiano, y como(x,y, se ha planteado en las situaciones ya descritas, la fuente emisora, la que se supondrá localizada en la posición x=0, y=0 y z=H, y el efluente escapa en forma continua con velocidad constante Q (expresada en $kg.s^{-1}$). En

este enfoque, la solución no dependerá del tiempo, para lo cual la velocidad del viento incluyendo otros parámetros ambientales como la temperatura, la presión, etc. De manera similar a las ya discutidas, la advección será mayor que la difusión molecular en la dirección x.

Las condiciones de contorno c(0,y,z)=0, c(→∞,y,z)=0, c(x,y→∞,z)=c(x,y →-∞,z)=0 y c(x,y, z→∞)=0, y que el efluente no penetra el suelo, permiten resolver la Ec. 9.9.

El término asociado con la fuente emisora puede quedar incluido como una condición de contorno sobre c(0,y,z). Así, $c(0,y,z)=\frac{Q}{u}\delta(y)\delta(z-H)$. Bajo esta forma, la Ec. 9.10 es ahora más simple de manejar para aplicarla al desarrollo del modelo.

Con esta aproximación adicional se obtiene d

$$\frac{\partial c}{\partial x}=\frac{K_y}{u}\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}+\frac{K_z}{u}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad para \quad x\neq 0, y\neq 0, z\neq H \qquad \text{Ec. 9.12}$$

Esta última expresión es equivalente a Ec. 9.9.

Si $K_x=K_y=K_z=K(x)$, pero teniendo en cuenta la dependencia de este coeficiente con la distancia x, es posible hallar una solución a la Ec. 9.12 aplicando técnicas de separación de variables. Con este fin puede definirse la variable $r=\frac{1}{u}\int_0^x K(\xi)d\xi$ con el fin de reemplazar la coordenada x en la Ec. 9.12. Con esta consideración, la concentración es una función implícita de x. Por lo tanto, (∂c/∂x) se transforma de la siguiente forma

$$u\frac{\partial c}{\partial x}=u\frac{\partial c}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x}=u\frac{\partial c}{\partial r}\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{u}\int_0^x K(\xi)d\xi\right]=\frac{\partial c}{\partial r}\cdot K(x) \qquad \text{Ec. 9.13}$$

K(x) representa la dependencia del coeficiente de difusión turbulento con la distancia y está dado por $\frac{\partial}{\partial x}\left[\int_0^x K(\xi)d\xi\right]$. Se supone que la componente u de la velocidad del viento es constante. Luego, la Ec. 9.12 se puede reescribir como

$$\frac{\partial c}{\partial r}=\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \qquad \text{Ec. 9.14}$$

. La separación de variables se realiza introduciendo las funciones A(r,y) y·B_0(r,z). Así, c(r,y,z)= A(r,y)·B_0(r,z) en la Ec. 9.14.

$$B_0\frac{\partial A}{\partial r}+A.\frac{\partial B_0}{\partial r}=B_0\frac{\partial^2 A}{\partial y^2}+A.\frac{\partial^2 B_0}{\partial z^2}\Rightarrow B_0\left(\frac{\partial A}{\partial r}-\frac{\partial^2 A}{\partial y^2}\right)+\left(A.\frac{\partial B_0}{\partial r}-\frac{\partial^2 B_0}{\partial z^2}\right)=0$$

Los términos entre paréntesis deben ser nulos para que se cumpla la igualdad (la solución trivial no tiene sentido). De esta manera, se genera un sistema de dos ecuaciones independientes

$$\frac{\partial A}{\partial r}=\frac{\partial^2 A}{\partial y^2} \quad y \quad \frac{\partial B_0}{\partial r}=\frac{\partial^2 B_0}{\partial z^2} \qquad \text{Ec. 9.15}$$

Las condiciones de contorno para A y B son las siguientes:

$$A(0,y)=\delta(y);\quad lím_{r\to\infty}A(r,y)=0;\quad lím_{y\to\pm\infty}A(r,y)=0$$

$$B(0,z) = \delta(z-H); \quad lím_{r\to\infty} B(r,z) = 0; \quad lím_{y\to\pm\infty} B(r,z) = 0$$

Existen distintos métodos de resolución de este sistema de ecuaciones, siendo el método de la transformada de Laplace uno de los más empleados. Un análisis bastante detallado puede consultarse en Hanna et al (Hanna, G.A. Briggs and R.P Hosker Jr, Handbook on Atmospheric Diffusion, Technical Information Center, U.S. Department of Energy, 1982, Capitulo 1) y en A.B. Tayler (A. B. Tayler. Mathematical Models in Applied Mechanics. Oxford Applied Mathematics and Computing Science Series. Clarendon Press, Oxford, UK, 1986.)

La solución a este problema es la Ec. 9.14,

$$c(r,y,z) = \frac{Q}{4\pi \cdot u \cdot r} \exp\left(-\frac{y^2}{4 \cdot r}\right) \cdot \left[\exp\left(-\frac{(z-H)^2}{4 \cdot r}\right) + \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{4 \cdot r}\right)\right] \quad \text{Ec. 9.15}$$

Esta ecuación describe el comportamiento de una pluma gaussiana. Un esquema de este tipo de solución se muestra en la Fig. 9.14

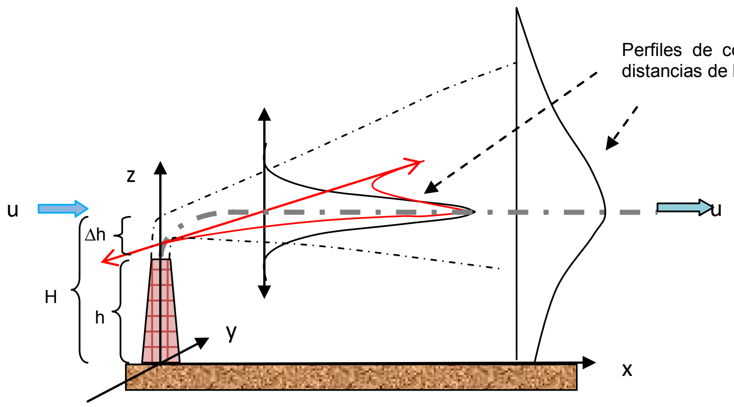


Fig. 9.14: Descripción esquemática de una pluma emitida por una fuente continua que se desplaza en la dirección x alineada con la dirección del viento (u). Se esquematizan los comportamientos gaussianos en las direcciones (y,z). La conservación de la masa emitida implica que el suelo es impermeable al contaminante. El lugar de contacto del perfil con el suelo son puntos de reflexión.

Para la situación donde los coeficientes de difusión Kx≠Ky≠Kz, se puede obtener una ecuación análoga a la Ec. 9.15, pero ahora introduciendo las variables r_y y r_z además de la r. La expresión para este tipo de problemas es la siguiente

$$c(x,y,z) = \frac{Q}{4\pi \cdot u \cdot \sqrt{r_y r_z}} \exp\left(-\frac{y^2}{4 \cdot r_y}\right) \cdot \left[\exp\left(-\frac{(z-H)^2}{4 \cdot r_z}\right) + \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{4 \cdot r_z}\right)\right] \quad \text{Ec. 9.16}$$

dónde $r_y = \frac{1}{u}\int_0^x K(\xi)d\xi \quad y \quad r_z = \frac{1}{u}\int_0^x K(\xi)d\xi$.

La Ec. 9.16 describe la emisión desde una fuente puntual a la altura H con encima del suelo con reflexión, tal como se describirá a continuación.

Dada la naturaleza de la solución, la concentración en los planos perpendiculares a la dirección de advección (eje x), la dispersión se ensancha en las direcciones correspondiente al eje y

como al eje. La Ec. 9.16 puede descomponerse en dos contribuciones de la forma $c(x,y,z) = c(x,y,z-H) + c(x,y,z+H)$, donde cada término tiene la forma indicadas en las Ec. 9.17a,b.

$$c(x,y,z-H) = \frac{Q}{4\pi \cdot u \cdot \sqrt{r_y r_z}} \exp\left(-\frac{y^2}{4 \cdot r_y}\right) \exp\left(-\frac{(z-H)^2}{4 \cdot r_z}\right) \quad \text{Ec. 9.17a}$$

$$c(x,y,z+H) = \frac{Q}{4\pi \cdot u \cdot \sqrt{r_y r_z}} \exp\left(-\frac{y^2}{4 \cdot r_y}\right) \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{4 \cdot r_z}\right) \quad \text{Ec. 9.17b}$$

La ecuación para c(x,y,z-H), con z>0) describe el comportamiento de una pluma gaussiana donde el foco emisor virtual se ubica a una altura $H=h_0+\Delta h$ a nivel del suelo. La ecuación para c(x,y,z+H), con z<0, describe una fuente virtual ubicada, respecto del nivel del suelo, a -H.

En la Fig. 9.15 se esquematizan estas contribuciones, donde se admite que la dirección del viento coincide con el eje x. Cómo puede observarse, a la distancia $x<x_A$, no deben existir superposición de la concentración, pero que esta superposición se incrementa a distancias $x>x_A$. En la posición xB, se debe esperar una superposición significativa a nivel del suelo resultante de la reflexión. A medida que la pluma se extiende, el proceso de reflexión incrementa la concentración en z=0, que es superior de la esperable si no existiese este proceso. Asimismo, se deforma el perfil de concentración, tal como se esquematiza para la distancia $x=x_C$.

Para la condición z=0, cualquiera de las expresiones 9.17a y 9.176b se reduce a la Ec. 9.18,

$$c(x,y,z=0) = \frac{Q}{2\pi \cdot u \cdot \sqrt{r_y r_z}} \exp\left(-\frac{y^2}{4 \cdot r_y}\right) \exp\left(-\frac{(H)^2}{4 \cdot r_z}\right) \quad \text{Ec. 9.18}$$

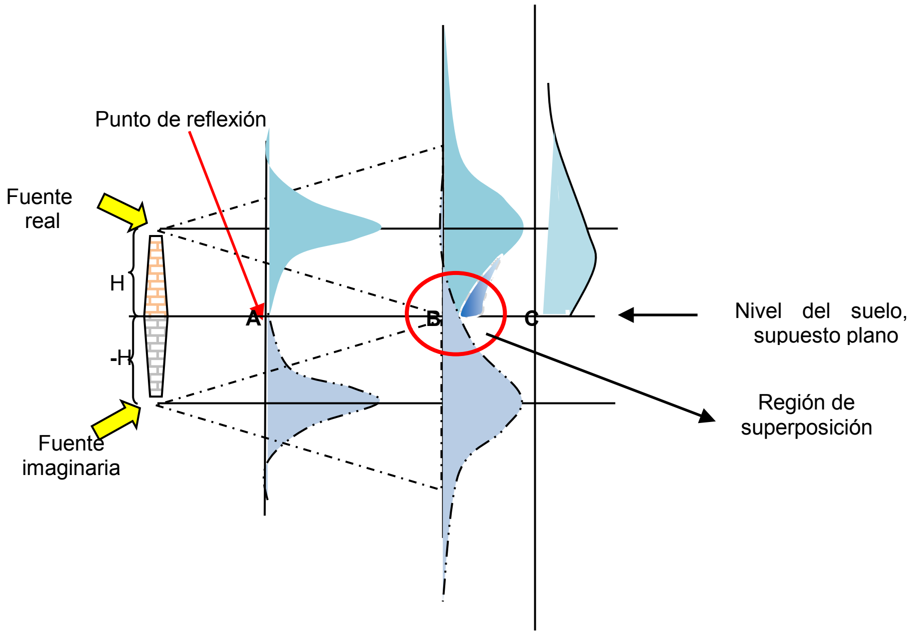


Fig. 9.15: Análisis de las ecuaciones 9.17 a y 9.17 b, como suma de una contribución real y otra imaginaria. El efecto de la superposición de las soluciones indicadas genera el equivalente a un reflexión en el punto B, donde se produce un incremento de la concentración del contaminante a nivel del suelo la que se ve indicada en la curva correspondiente a la posición C. Se ha supuesto en este esquema que el contaminante no penetra el suelo. La masa total bajo la curva debe ser constante.

A tasa de emisión Q constante expresada en masa por segundo, así como constantes las condiciones de la atmósfera, se alcanza el estado estacionario. Esto implica que la pluma toma una forma uniforme y el transporte se realizada por acción del viento. La concentración del contaminante o contaminantes toma su valor máximo a lo largo del desplazamiento de la pluma, pero disminuyendo según se esquematiza en las Fig. 9.14 y Fig. 9.15.

La Ec. 9.17 puede llevarse a una ecuación análoga a la función de distribución normal en dos variables definiendo las siguientes variables

$$r_y = \frac{\sigma_y^2}{2} \quad y \quad r_z = \frac{\sigma_z^2}{2} \quad con \quad \sqrt{r_y r_z} = \frac{1}{2}\sigma_y \sigma_z$$

Luego

$$c(x,y,z) = \frac{Q}{2\pi \cdot u \cdot \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\cdot\sigma_y^2}\right)\cdot\left[\exp\left(-\frac{(z-H)^2}{2\cdot\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{2\cdot\sigma_z^2}\right)\right] \qquad \text{Ec. 9.19}$$

Los términos σ_y y σ_z son análogos a las desviaciones estándares en la distribución normal o de Gauss en dos variables.

La Ec. 9.19 es la base de la construcción del modelo gaussiano para la distribución de contaminantes. Su aplicación requiere del conocimiento de los parámetros σ_y y σ_z.

Estimación de la velocidad del viento a la altura del foco emisor.

La Ec. 9.19 permite estimar la concentración de un contaminante en un punto de coordenadas x,y,z sobre la base de considerar que se han alcanzado condiciones de estado estacionario y que el suelo no es un sumidero del compuesto.

El modelo se aplica a una fuente puntual como se ha indicado en las Fig. 9.14 y 9.15, pero se le ha aplicado a fuentes lineales como es el caso de carreteras, fuentes superficiales y a más de una fuente puntual. Con sus posibles parametrizaciones, se le ha aplicado para estimar la difusión de contaminantes para distancias superiores a los 15 km.

En la deducción de la Ec. 9.18 o su equivalente Ec. 9.19 se ha considerado que la velocidad **u** es constante, pero de hecho esta varía con la altura. En general, para la aplicación de estas ecuaciones el conocimiento de la dependencia de esta variable con la altura no es un factor sencillo de evaluar. Por este motivo, se le suele estimar como el valor promedio de la velocidad del viento en la dirección de la pluma empleando información meteorológica. Se ha observado que la velocidad del viento con la altura sigue una relación empírica del tipo $u(z) = u(z_1)\left(\frac{z}{z_1}\right)^n \; con \;\; 0 < n < 1$. Esta ecuación se conoce como *ley de Deacon* o ley de potencia . La altura z_1 y la velocidad $u(z_1)$ son valores que se eligen en función de las características del perfil de la velocidad y n en función de la estabilidad o inestabilidad de la atmósfera (E. L. Deacon, Vertical diffusion in the lowest layers of the atmosphere, Quarterly Jounal of the Royal Meteorological Society, 75 (1949), 89-103).

El parámetro n depende del tipo de región donde se desea aplicar el modelo. Sus valores más frecuentes empleados en la literatura son 0,40 (áreas urbanizadas), 0,3 (áreas densamente pobladas) y 0,16 (para terrenos llanos o terrenos abiertos). En el caso de recurrir a esta estimación de la velocidad media de u a la altura de la chimenea se toma el valor de la velocidad del viento a z_1= 10 m.

9.4 Evaluación de las desviaciones estándares. Condiciones de Pasquill-Gifford

Existen distintos criterios para estimar o evaluar los coeficientes de dispersión σ_y y σ_z. Sus valores están asociados a las condiciones de estabilidad de la atmósfera. El uso de términos como leve, moderado o severo para caracterizar el grado de estabilidad o inestabilidad de la atmósfera es ambiguo, por lo que suele introducirse una notación sobre la base de letras (escala o categorías de Pasquill) o números (Escala o categoría de Turner). Las categorías se definen sobre la base de la velocidad del viento a una altura de 10 m, dependiendo de las condiciones del día: soleado o nublado.

El método de base fue introducido por F. Pasquill en1961 (Frank Pasquill, 1961: The estimation of the dispersion of windborne material. Meteorological Magazine, **90** (1063): 33-49) y ha servido de base para el estudio de procesos atmosféricos sistemáticos. El método permite estimar la estabilidad atmosféricos introduciendo a turbulencia mecánica originada por la velocidad del viento a 10 m sobre el suelo y la turbulencia flotante positiva a través de la radiación solar incidente y negativa a través de la cobertura de nubes durante la noche. Estos factores dan cuenta de cuanta energía se transfiere desde la superficie por emisión infrarroja. En la clasificación de Pasquill, se establecen 6 categorías de estabilidad, las que se detallan en la Tabla 9.1

Tabla 9.1: Categorías de estabilidad de Pasquill. Las letras significan lo siguiente: **(A)** extremadamente inestable **(B)** moderadamente inestable **(C)** ligeramente inestable **(D)** neutro **(E)** ligeramente inestable **(F)** estabilidad moderada. Para A-B, B-C, etc se emplean los promedios entre ambas categorías.

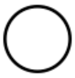
Velocidad del viento en la superficie (ms^{-1})	Irradiación solar durante el día			Condiciones nocturnas	
				Nubosidad	
	Fuerte	Moderada	Débil	≥ 4/8 Baja nubosidad	≤ 3/8 nublado
< 2	**A**	**A-B**	**B**	**--**	**--**
2	**A-B**	**B**	**C**	**E**	**F**
4	**B**	**B-C**	**C**	**D**	**E**
6	**C**	**C-D**	**D**	**D**	**D**
> 6	**C**	**D**	**D**	**D**	**D**

La irradiación solar intensa (fuerte) corresponde a las condiciones de un día soleado al mediodía en el verano boreal. En cuanto a las condiciones nocturnas desde una hora antes de la puesta del sol hasta una hora antes del amanecer, mientras que la categoría D

se emplea también independientemente de la velocidad del viento, nubosidad, tanto durante el día como la noche en el período de tiempo asociado a las condiciones nocturnas.

El grado de nubosidad se define como la fracción del cielo cubierto por nubes. Las condiciones de nubosidad se hallan codificadas, tal como se indican en el Esquema 9.1.

Esquema 9.1: Codificación de algunas de las condiciones de nubosidad asociadas a la escala de Pasquill. Valores mayores al 8/8 son posibles y corresponden al cielo completamente oscurecido. (Fuente: https://commons.wikimedia.org/wiki/Cloud)

Sin nubes	Soleado	ligeramente nublado	Parcialmente nublado	Nublado	Cubierto
					
0/8	**1/8**	**3/8**	**4/8**	**5/8**	**8/8**

La escala de Turner plantea 7 categorías cuyo correlato con la de estabilidad de Pasquill se presenta en la Tabla 9.2.

Tabla 9.2: Comparación entre la escala numérica de Turner y la de Pasquill. La condición extremadamente estable (7) se le ha considerado como la categoría G (*) de la escala de Pasquill.(D.B. Turner, Workbookof Atmospheric Dispersion Estimates. CRC Press, Inc, Lewis Publisher (1994)

Tipo	Extremadamente inestable	Moderadamente inestable	Ligeramente inestable	Neutro	Ligeramente estable	Moderadamente estable	Extremadamente estable
Turner	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Pasquill	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	*****

.

Gifford desarrolló un procedimiento gráfico para estimar los parámetros de dispersión σ_y y σ_z para evaluar sus valores sobre un diagrama doble logarítmico incluyendo las categorías de Paquill (***(a)*** F. A., GiffordJr.: "Atmospheric dispersion calculations using the generalized Gaussian plume model". Nuclear Safety, **2** (1961) 67-68; ***(b)*** Daniel Vallero, "Fundamentals of air pollution", 4th Ed, Elsevier Inc. 2008). Este procedimiento se conoce bajo el nombre de ambos autores y son frecuentes los diagramas para evaluar los parámetros de Pasquill-Gifford, o los equivalentes de Pasquill-Gifford-Turner. Sin embargo existen correlaciones que permiten obtener estos parámetros con fines de ser empleados en programas que se han desarrollado para el estudio de dispersión de contaminantes.

En las Tablas 9.3 y 9.4 se listan las correlaciones para los parámetros σ_y y σ_z con la distancia (Fuentes: ***(a)*** Briggs, G. A., 1973, Diffuion Estimation for SmallEmissions, ATDL Contribution File NO. 79, Atmospheric Turbulence and Diffusion Laboratory ***(b)*** S.R. Hanna, G.A. Briggs and R.P Hosker Jr, Handbook on Atmospheric Diffusion, Technical Information Center, U.S. Department of Energy, 1982, Capítulo 4) para áreas urbanas y rurales.

Tabla 9.3: Correlación entre σ_y y σ_z con la distancia 0,1 < x < 100 km . Área rurales

Categoría según Pasquill	σ_y/m , x/m	σ_z/m , x/m
A	$0.22{\cdot}(1 + 0.0004{\cdot}x)^{1/2}$	$0,20{\cdot}x$
B	$0.16{\cdot}(1 + 0.0001{\cdot}x)^{1/2}$	$0,12{\cdot}x$
C	$0.11{\cdot}(1 + 0.0001{\cdot}x)^{1/2}$	$0.08{\cdot}(1 + 0.0001{\cdot}x)^{-1/2}$
D	$0.08{\cdot}(1 + 0.0001{\cdot}x)^{1/2}$	$0.06{\cdot}(1 + 0.0015{\cdot}x)^{-1/2}$
E	$0.06{\cdot}(1 + 0.0001{\cdot}x)^{1/2}$	$0.03{\cdot}(1 + 0.0003{\cdot}x)^{-1}$
F	$0.04{\cdot}(1 + 0.0001{\cdot}x)^{1/2}$	$0.016{\cdot}(1 + 0.0003{\cdot}x)^{-1}$

Las estimaciones de los parámetros σ_y y σ_z se puede realizar evaluando las fluctuaciones estadísticas dentro de las plumas sobre determinados períodos de tiempos. Estas determinaciones requieren de trabajar en sistemas de vientos definidos de acuerdo a criterios meteorológicos establecidos. Las estimaciones de σ_y y σ_z sobre la base de estas correlaciones, sea mediante ecuaciones o gráficas, llevan asociados errores de estimación primaria. En general, los valores de σ_z tienen mayor error que los asociados con σ_y a distancias superiores a 1 km en la dirección del viento. Los valores determinados para σ_y y σ_z son, en general, el resultado de promedios tomados cada 10 minutos.

Tabla 9.4: Correlación entre σ_y y σ_z con la distancia 0,1 < x < 100 km . Área rurales

Categoría según Pasquill	σ_y/m , x/m	σ_z/m , x/m
A-B	$0.32{\cdot}(1 + 0.0004{\cdot}x)^{-1/2}$	$0,24(1+0,001{\cdot}x)^{1/2}$
C	$0.22{\cdot}(1 + 0.0004{\cdot}x)^{-1/2}$	$0,20{\cdot}x$
D	$0.16{\cdot}(1 + 0.0004{\cdot}x)^{-1/2}$	$0.14{\cdot}(1 + 0.0003{\cdot}x)^{-1/2}$
E-F	$0.16{\cdot}(1 + 0.0004{\cdot}x)^{-1/2}$	$0.08{\cdot}(1 + 0.0015{\cdot}x)^{-1/2}$

En la Fig. 9.16 (a-b) se muestran las dependencias logarítmicas de Paquill-Gilfford entre los parámetros σ_y y σ_z con la distancia x (en km) en la dirección del viento

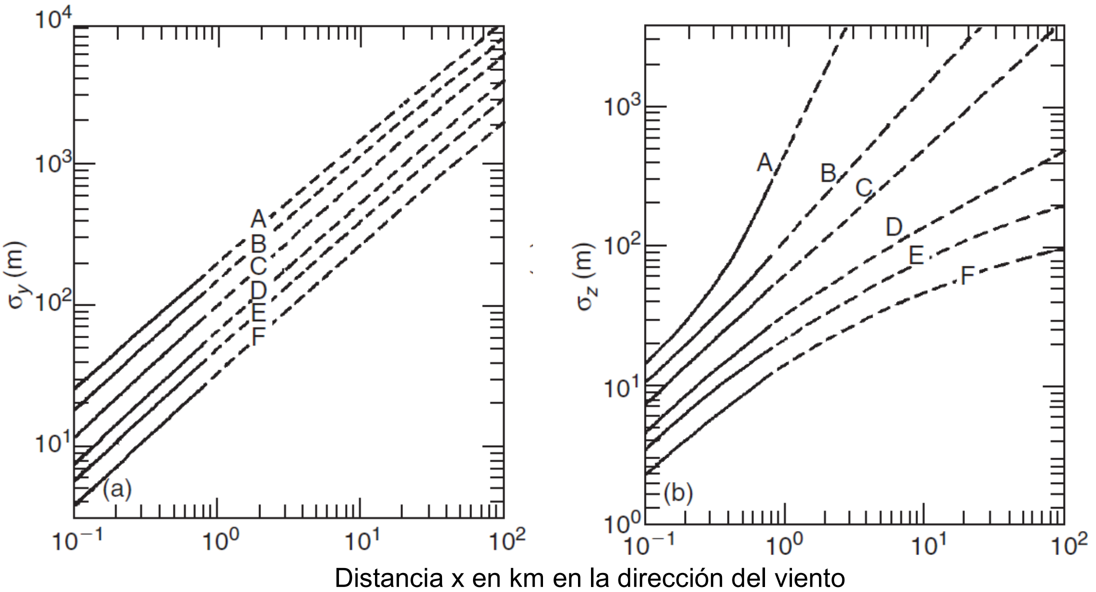


Fig. 9.16: Correlaciones de Pasquill-Gifford entre los parametros ***(a)*** σ_y y ***(b)*** σ_z con la distancia del foco emisor.

Los valores de σ_y no presentan una fuerte dependencia con la rugosidad del terreno, a diferencia de los valores de σ_z, por lo que habrá una importante dependencia con el tipo de vegetación, cultivos, edificios que producen cambios en la forma vertical de la pluma.

Estudios surgidos en el Laboratorio Nacional de Brookhaven (BNL) en EE.UU elaboró sus propias categorías para estabilidad atmosférica que no presenta su equivalencia con la desarrollada por Pasquill, a saber, la categorías B, C, D, F de Pasquill tienen su equivalente B_1, B_2, C y D respectivamente en la elaborada por el BNL. Sobre la base de los estudios del BNL se han propuesto este tipo de ecuaciones para $\sigma_y=a{\cdot}x^b$ y $\sigma_z=c{\cdot}x^d$. Los valores de los parámetros en estas ecuaciones se listan en la Tabla 9.5.

Tabla 9.5: Valores de los parámetros de las expresiones propuestas para $\sigma_y=a{\cdot}x^b$ y $\sigma_z=c{\cdot}x^d$. Fuente: S.R. Hanna, G.A. Briggs and R.P Hosker Jr, Handbook on Atmospheric Diffusion, Technical Information Center, U.S. Department of Energy, 1982, Capítulo 4. Los parámetros a y b dependen de la estabilidad atmosférica mientras que c y d dependen tanto de la estabilidad como de la rugosidad del terreno. Las unidades de x se deben dar en metros

Categoría según Pasquill (BNL)	Parámetros			
	a	b	c	d
B (B_1)	0,40	0,91	0,41	0,91
C (B_2)	0,36	0,86	0,33	0,86
D (C)	0,32	0,78	0,22	0,78
F (D)	0,31	0,71	0,06	0,71

Otros métodos alternativos para evaluar σ_y y σ_z se han propuesto en la literatura para cada tipo de estabilidad atmosférica. Por ejemplo, σ_y puede ser calculado empleando expresiones del tipo $\sigma_y = 465{,}116 \cdot x \cdot tg\ T$. En esta ecuación se expresa en grados. En la Tabla 9.6 se listan valores de T para distintos tipos de estabilidad como función de x en la dirección del viento. Estos valores están basados en los parámetros de dispersión horizontal (σ_y/m) de Pasquill-Gifford.

Tabla 9.6: Correlación de la dispersión horizontal con la distancia (Fuente: **(a)** D. Vallero, "Fundamentals of air pollution", 4th Ed, Elsevier Inc. 2008 (b) R. W. Boubel, D.L. Fox, D. Bruce Turner & A. Stern, Fundamentals of air pollution, 3ra Ed, Academic Press, 1994)

Estabilidad	T= a+b·lnx	Estabilidad	T= a+b·lnx
A	T= 24,167 - 2,5334·ln x	**D**	T= 8,3333 - 0,72382·ln x
B	T= 18,333 - 1,8096·ln x	**E**	T= 6,2500 - 0,54287·ln x
C	T= 12,300 - 1,0857·ln x	**F**	T= 4,1667 - 0,36191·ln x

Estimación de la concentración emitida por la fuente puntual

La Ec. 9.19 es adecuada para estimar la concentración en un punto (x,y,z) desde una fuente puntual localizada en las coordenadas (0,0,H). Las desviaciones estándares se pueden estimar sobre la base de los criterios de Pasquill-Gifford o las expresiones potenciales planteadas por

Briggs. El modelo gaussiano desarrollado previamente no considera sumideros como, por ejemplo, reacciones químicas, fotoquímicas, sedimentación y/o penetración del suelo.

La Ec. 9.18, se simplifica en la coordenada y=0 o en la coordenada z=0, o cuando y, z son nulas. Así, para y=0, z=0 $c(x,0,0) = \frac{Q}{\pi \cdot u \cdot \sigma_y \sigma_z} \cdot \left[\exp\left(-\frac{H^2}{2 \cdot \sigma_z^2} \right) \right]$.

La concentración máxima emitida para estas coordenadas se obtiene derivando esta expresión respecto de x e igualando a cero. Debe recordarse que parámetros σ_y y σ_z dependen de x;

$$c(x_{máx},0,0) = \frac{2 \cdot Q \cdot \sigma_z}{\pi \cdot e \cdot u \cdot H^2 \sigma_y} \qquad \text{Ec. 9.20}$$

A esta concentración le corresponde la desviación $\sigma(x_{máx}) = H/\sqrt{2}$. La Ec. 9.20 es válida si la relación σ_z/σ_y es constante con la distancia.

.

Ejemplo 9.1: Considere una fuente puntual a una altura de 40 m que emite 0,37 g.s^{-1} de un contaminante en la atmósfera con un viento de 2 m.s^{-1}. Estime la distancia donde la concentración es máxima, en condiciones de estabilidad de categoría B en la escala de Pasquill.

La desviación estándar a esa distancia será $\sigma(x_{máx}) = H/\sqrt{2} = 40\ m/\sqrt{2} = 28{,}3\ m$.

Para resolver este ejemplo, se puede recurrir a las Fig. 9.16a y Fig. 9.16b. De la segunda se puede estimar la distancia a la cual $\sigma(x_{máx})$=28,3 m. La inspección muestra que $x_{máx}\approx$0,28 km=280 m. Entrando con este valor en la Fig. 9.16a se estima el valor $\sigma_y(x_{máx})\approx$49 m. Luego, la concentración $c(x_{máx},0,0)$ tomará el valor

$$c(x_{máx},0,0) = \frac{2 \cdot 0{,}37 g \cdot s^{-1} \cdot 28{,}3 m}{\pi \cdot e \cdot 2m \cdot s^{-1} \cdot 20m^2 \cdot 49} = 1{,}48\,10^{-3}\ \text{g.m}^3$$

Ejemplo 9.2: Una chimenea de 60 m de altura H emite SO_2(g) con una tasa de 160 g.s^{-1}. La velocidad del viento a esa altura es de 6 m.s^{-1}. Estime la concentración en g.m^{-3} a nivel del suelo a lo largo de una distancia de 500 m bajo las siguientes condiciones ***(a)*** estabilidad B ***(b)*** estabilidad D. ***(c)*** la distancia a la cual la concentración es máxima en condiciones B y F. Haga uso de las Fig. 9.16 a y Fig. 9.16 b (d) Evalúe la concentración para x e de 500 y 50 m respectivamente.

Considerando las coordenadas a las cuales se solicitan estos valores debe aplicarse la expresión

$$c(500m,0,0) = \frac{Q}{\pi \cdot u \cdot \sigma_y \sigma_z} \cdot \left[\exp\left(-\frac{H^2}{2 \cdot \sigma_z^2} \right) \right] = \frac{160 g \cdot s^{-1}}{\pi \cdot 6 m \cdot s^{-1} \cdot \sigma_y \sigma_z} \cdot \left[\exp\left(-\frac{3600 \cdot m^2}{2 \cdot \sigma_z^2} \right) \right].$$

<u>*Caso (a)*</u> $\sigma_y\approx$80 m y $\sigma_z\approx$50 m. Por lo tanto

$$c(500m,0,0) = \frac{160 g \cdot s^{-1}}{\pi \cdot 6m \cdot s^{-1} \cdot 80m \cdot 50m} \cdot \left[\exp\left(-\frac{3600 \cdot m^2}{2 \cdot 50^2 m^2} \right) \right] = 4{,}36 \times 10^{-3} g \cdot m^3$$

<u>*Caso (b)*</u> $\sigma_y\approx$35 m y $\sigma_z\approx$19 m. Luego

$$c(500\,m,0,0)=\frac{160\,g\cdot s^{-1}}{\pi\cdot 6m\cdot s^{-1}\cdot 35m\cdot 19m}\cdot\left[\exp\left(-\frac{3600\cdot m^2}{2\cdot 19^2 m^2}\right)\right]=6{,}2\times10^{-3}\,g\cdot m^3$$

Caso (c) El valor de la desviación estándar a $x_{máx}$, a saber, $\sigma(x_{máx})=60\,m/\sqrt{2}=42{,}4\,m$. La distancia $x_{máx}$=0,700 km y $\sigma_y(x_{máx})\approx$ 102 m para las condiciones B y de 22 m para las condiciones F.

Las concentraciones máximas a estas distancias son

Condición B: $c(700m,0,0)=\dfrac{2\cdot Q\cdot\sigma_z}{\pi\cdot e\cdot u\cdot H^2\sigma_y}=\dfrac{2\cdot 160\cdot 42{,}4}{\pi\cdot e\cdot 6\cdot 60^2\cdot 102}=0{,}85\times10^{-3}\,g\cdot m^{-3}$

Condición F: $c(700m,0,0)=\dfrac{2\cdot Q\cdot\sigma_z}{\pi\cdot e\cdot u\cdot H^2\sigma_y}=\dfrac{2\cdot 160\cdot 42{,}4}{\pi\cdot e\cdot 6\cdot 60^2\cdot 22}=3{,}95\times10^{-3}\,g\cdot m^{-3}$

Caso (d) Interesa evaluar la concentración c(500,50,0).

A partir de la Ec. 9.20, y conociendo la concentración de SO_2(g) para c(500,0,0) se debe cumplir que $c(500,y,0)=c(500,0,0)\cdot\exp\left(-\dfrac{y^2}{2\cdot\sigma_y^2}\right)$. Luego

$$c(500,y,0)=6{,}2\times10^{-3}\,g\cdot m^3\cdot\exp\left(-\frac{(50m)^2}{2\cdot(35m)^2}\right)=2{,}2\times10^{-3}\,g\cdot m^3$$

Ejemplo 9.3: Recordando que para las coordenas x,0,0 la concentración de un contaminante varía con la distancia x en la dirección del viento a través de las desviaciones estándares σ_y y σ_z. Para una chimenea de altura efectiva H=60 m que emite SO_2(g) a una tasa de 160 g.s^{-1} en una atmósfera en la que la velocidad del viento en la dirección x vale 6 m.s^{-1}, la Ec. 9.18 para la concentración c(x,0,0) toma la forma

$$c(x,0,0)=\frac{160\,g\cdot s^{-1}}{\pi\cdot 6\,m\cdot s^{-1}\cdot\sigma_y\sigma_z}\cdot\left[\exp\left(-\frac{60^2}{2\cdot\sigma_z^2}\right)\right]$$

En la siguiente tabla se presentan resultados obtenidos para distintas distancias de x, con sus correspondientes valores de las desviaciones estándares σ_y y σ_z.

Representar el comportamiento de la concentración c(x,0,0) para distintas distancias de x. Sobre este gráfico,estimar la distancia $x_{máx}$ y c($x_{máx}$,0,0). En otro gráfico, representar el comportamiento de las desviaciones estándares en función de x.

Tabla 9.7: Variación de la c(x,0,0) con la distancia x (Fuente: K. Wark y C. F. Warnet, "Contaminación del aire. Origen y control. Limusa (1998))

x/km	σ_y/m	σ_z/m	c(x,0,0)/μg.m^{-3}	x/km	σ_y/m	σ_z/m	c(x,0,0)/μg.m^{-3}
0,5	36	18	50	2,0	160	55	530
0,8	60	27	445	3,0	220	71	380
1,0	76	32	600	5,0	350	100	200
1,5	110	45	700	10,0	620	150	83
1,7	140	50	590				

Los comportamientos gráficos se muestran en las Fig. 9.17 y Fig. 9.18,

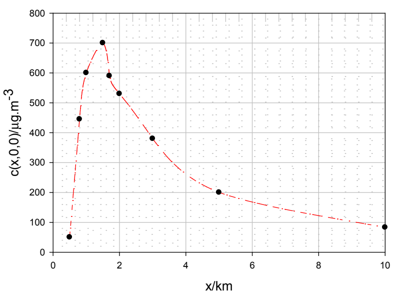


Fig. 9.17: Comportamiento de la concentración c(x,0,0) con la distancia en la dirección del viento.

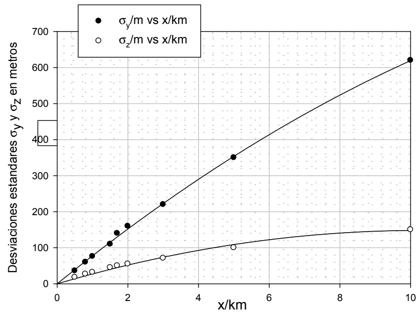


Fig. 9:18: Comportamiento de las desviaciones estándares σ_y y σ_z como función de la distancia en la dirección del viento para x<10 km.

La Fig. 9.18, basada en los datos de la Tabla 9.7, permite obtener una relación aproximada de las desviaciones estándares con la distancia x para realizar estimaciones asociadas con la dispersión de contaminantes en la atmósfera, al menos hasta unos 10 km.

Elevación de la pluma. Cálculo de la altura efectiva de la columna.

Este es un tema sobre el cual hay diferentes criterios en función de la literatura consultada (***(a)*** S.R. Hanna, G.A. Briggs and R.P Hosker Jr, Handbook on Atmospheric Diffusion, Technical Information Center, U.S. Department of Energy, 1982, Capitulo 2. ***(b)*** James E. Carson and Harry Moses The Validity of Several Plume Rise Formulas, Journal of the Air Pollution Control Association, **19** (1969) 862-866 ***(c)*** Daniel Vallero, "Fundamentals of air pollution", 4th Ed, Elsevier Inc. 2008 ***(d)*** R. W. Boubel, D.L. Fox, D. Bruce Turner & A. Stern, Fundamentals of air pollution, 3ra Ed, Academic Press, 1994).

La altura de la pluma, tal como se viera en la sección previa, determina las concentraciones de contaminantes a nivel del suelo. La Ec. 9.20 muestra que la concentración máxima depende inversamente del cuadrado de la altura H de la chimenea. A mayor altura es de esperar un menor impacto de las emisiones de actividades industriales diversas(plantas petroquímicas, petroleo, generadoras de energía eléctrica, emisiones de productos sulfurados, etc.). Si bien son de alto costo, su construcción es más eficiente para disminuir el impacto a nivel del suelo de los agentes contaminantes.

La altura de la pluma de plantas industriales puede estimarse conociéndose la velocidad de emisión de los plumas y/o su temperatura, pero la situación es diferente para las emisiones de fuentes móviles (autos, camiones, etc.) y/o edificaciones urbanas.

La altura H empleada en las secciones previas se construyó sobre la base de la suma de la altura h_0 de la chimenea y el altura Δh de la pluma, como se esquematiza en la Fig. 9.13.

El cálculo de Δh depende de varios factores, tales como el tipo y características de la chimenea, la naturaleza fisicoquímica de los efluentes y de las variables meteorológicas de la

región donde se ha instalado el foco emisor, terreno, edificaciones en las cercanías, principalmente.

La velocidad de la emisión es un factor importante a ser considerado en este tipo de problema. Por este motivo, a mayor velocidad es de esperar una mayor cantidad de movimiento del efluente a lo que debe sumarse la capacidad de flotación para analizar su impacto a nivel del suelo y en consecuencia su efecto sobre la salud humana y la biota en general.

Si el efluente tiene baja densidad y la velocidad del viento (u) no es alta, la pluma tiende a alcanzar mayores alturas e impactar en menor intensidad a nivel del suelo. El efecto de la velocidades relativamente altas del viento favorece la disminución de este impacto, pero compite contra la elevación de la pluma ocasionada por la flotación térmica. No se ha considerado la situación de las partículas que acompañan al efluente. Por el contrario, si la densidad del gas es mayor que la del aire que le rodea y la velocidad del viento es baja, aumentan los riesgos de alcanzar la superficie del suelo a distancias cortas de la columna emisora, así como la sedimentación de partículas presentes en la pluma.

En algunas ecuaciones propuestas en la bibliografía se pueden identificar dos contribuciones, a veces separadas y otras combinadas. Una de las contribuciones está relacionada con el momento ($\propto V_c$) y la segunda a la energía térmica o contenido calorífico estrechamente vinculado con la flotabilidad de la pluma, que se incrementa con la diferencia de temperatura entre la del efluente y la del aire adyacente a la altura de la chimenea.

Si V_c es la velocidad de salida desde la chimenea y u es la velocidad del viento en la dirección de desplazamiento de la pluma, se ha establecido empíricamente que una relación $V_c/u>2$ disminuye la deflexión descendente de la pluma.

Una pluma tiene un ascenso vertical si la velocidad del viento $u \leq 1\ .s^{-1}$.

Carson y Moses proponen la siguiente expresión para evaluar Δh (J. E. Carson and H. Moses, "The Validity of Several Plume Rise Formulas", Journal of the Air Pollution Control Association, **19** (1969) 862-866) independientemente de las condiciones de estabilidad.

$$\Delta h/m = -0{,}029\frac{V_s \cdot d}{u} + 2{,}62\frac{\sqrt{\dot{W} \cdot c_p \cdot (T_C - T_a)}}{u} \qquad \text{Ec. 9.21}$$

En la Ec. 9.21, la velocidad de intercambio de calor Q_h se identifica con el término $Q_h = \dot{W} \cdot c_p \cdot (T_C - T_a)$, el cual expresa el calor emitido por segundo. En esta expresión $\dot{W}$ es la tasa de emisión en unidades de masa (normalmente en kg) por segundo, c_p es el calor específico a presión constante en unidades de $J.K^{-1}g^{-1}$, T_c y Ta son las temperaturas en K y la del aire atmosférico, ambas a la salida de la chimenea. (Comentario: en algunos textos la ecuación suele escribirse como $\Delta h/m = -0{,}029\frac{V_s \cdot d}{u} + 5{,}35\frac{\sqrt{Q_h}}{u}$, pero Q_h tiene unidades de $kcal.s^{-1}$).

La cantidad $\dot{W}$ puede calcularse a partir del conocimiento de la V_c, del área A de la boca de la chimenea y de la densidad del gas emitido. El volumen desplazado de efluente durante la

emisión en el intervalo de tiempo dt será $A.V_s.dt$. Si δ_c es la densidad del efluente en la boca de radio r, entonces en el intervalo de tiempo dt, la masa emitida dW se pueda estimar como $dW = \delta_c \cdot A \cdot V_c \cdot dt = \frac{\pi}{4}\delta_c \cdot d^2 \cdot V_c \cdot dt \quad con\ d = 2r$. Luego, la tasa de emisión en la boca estará dada por $\dot{W}/kg \cdot s^{-1} = \frac{dW}{dt} = \frac{\pi}{4}\delta_c \cdot d^2 \cdot V_c$, donde se ha admitido una geometría cilíndrica para el volumen que escapa a la atmósfera,

Otra ecuación empírica que se emplea frecuentemente fue propuesta por J. Holland en 1953 (J. Z. Holland, "A meteorological survey of the Oak Ridge area," USAEC Report 0110-99. Oak Ridge National Laboratory, (1953) 554-559), la que resulta del estudio sistemático de la formación de penachos realizados en túneles de viento.

Esta expresión da resultados razonables pero subestima en un 10 a 20% el valor de Δh, el cual debe considerarse al momento de su aplicación (Ec. 9.22),

$$\Delta h/m = 1{,}5\frac{V_s \cdot d}{u} + 0{,}04\frac{\sqrt{Q_h}}{u} \qquad \text{Ec. 9.22}$$

La altura Δh de la pluma depende del tipo de estabilidad de la atmósfera.

La estructura matemática de la Ec. 9.22 puede adapatarse a distintas condiciones de estabilidad, tal como se muestra en las Ec. 9.23 a,b,c

$$\Delta h/m = 3{,}47\frac{V_s \cdot d}{u} + 5{,}15\frac{\sqrt{Q_h}}{u} \qquad inestable \qquad \text{Ec. 9.23a}$$

$$\Delta h/m = 0{,}35\frac{V_s \cdot d}{u} + 2{,}64\frac{\sqrt{Q_h}}{u} \qquad neutra \qquad \text{Ec. 9.23b}$$

$$\Delta h/m = -1{,}04\frac{V_s \cdot d}{u} + 2{,}24\frac{\sqrt{Q_h}}{u} \qquad estable \qquad \text{Ec. 9.23c}$$

Ejemplo 9.4: En una planta industrial se liberan efluentes a la atmósfera y se dispone de la siguiente información necesaria para evaluar Δh. La altura de una chimenea y su diámetro valen 61 y 2,24 m respectivamente, la velocidad y temperatura de salida del efluente son V_s= 10 $m.s^{-1}$ y 1000 K respectivamente, con una tasa de emisión $\dot{W} = 348{,}3\ g \cdot s^{-1}$. La temperatura del aire circundante es de 281 K y la velocidad del viento u=5,70 $m.s^{-1}$. Evaluar la elevación de la pluma para condiciones atmosféricas de ***(a)*** estabilidad ***(b)*** neutral ***(c)*** inestable.

Ejemplo 9.5: Se desea comparar distintas aproximaciones basadas en las Ec. 9.20 y 8.21. Se conoce que para una chimenea cuyo diámetro es de 2m, tiene una tasa de emisión de 4,8 $kJ.mol^{-1}$. Su velocidad de emisión es de 15 $m.s^{-1}$ y la velocidad del viento u= 5 $m.s^{-1}$. Estima la elevación de la pluma sobre la base de las dos aproximaciones indicadas.

Aproximación de Carson-Moses

$$\Delta h / m = -0{,}029 \frac{V_s \cdot d}{u} + 2{,}62 \frac{\sqrt{Q_h}}{u} = -0{,}029 \frac{15m \cdot s^{-1} \cdot 2m}{5m \cdot s^{-1}} + 2{,}62 \frac{\sqrt{4800}}{5m \cdot s^{-1}} = 36{,}2\ m$$

Aproximación de Holland

$$\Delta h / m = 1{,}5 \frac{15m \cdot s^{-1} \cdot 2m}{5m \cdot s^{-1}} + 0{,}04 \frac{\sqrt{4800}}{5m \cdot s^{-1}} = 18{,}2\ m$$

Las estimaciones presentan diferencias significativas.

La Ec. 9.22 se corrige para mejorar la estimación, pero se deben considerar las condiciones atmosféricas. Así, para condiciones del tipo A y B el resultado obtenido debe multiplicarse por un factor 1,15, mientras que ese factor toma el valor 1,10 en caso de una condición del tipo C y por 1,00 para la categoría D.

Limitaciones de los modelos gaussianos

Las limitaciones están asociadas con las aproximaciones introducidas en la formulación de estos modelos, que incluyen las aproximaciones físicas y las parametrizaciones.

En general son aplicables a superficies relativamente planas y con vientos moderados, condiciones atmosféricas relativamente estables e inestables. Se pueden aplicar entre 20-50 km desde el punto de emisión de los contaminantes.

En general es conveniente emplear medidas *in situ* de las variaciones naturales del viento para estimar la dispersión horizontal y vertical de los contaminantes presentes en las plumas emitidas desde las chimeneas.

9.5 Otros modelos de interés

Modelo de celdas fijas

Estos modelos son los más simples y que se utilizan para estudiar una emisiones difusas (no puntuales), como es la contribución del tráfico en las ciudades. En una gran área urbana existen millones de fuentes emisoras individuales, tales como incineradores, emisiones de vehículos (autos, ómnibus, etc), chimeneas de edificios, etc.

Los análisis previamente desarrollados no son de aplicación práctica a este multitud de fuentes.

En el marco de este tipo de modelos se plantea que la ciudad es una rectángulo de dimensiones $L_x \times L_y$ con uno de sus lados paralelo a la dirección del viento (u). Este sistema está esquematizado en la Fig. 9.19.

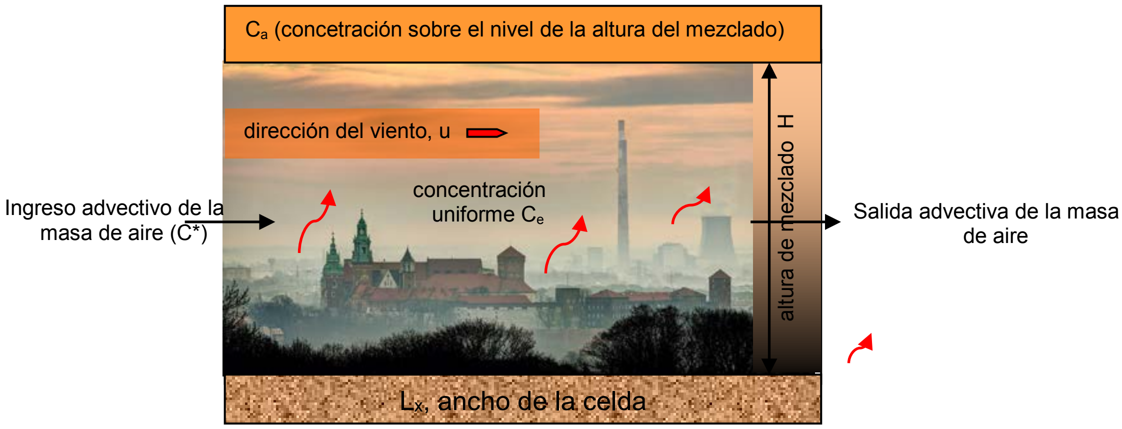


Fig. 9.19: Diagrama esquemático representativo del modelo de celda. Las líneas curvas simbolizan el flujo de calor desde los edificios, instalaciones industriales, transporte, etc. C*, C_a y C_e se refieren a las concentraciones del contaminante lateral, superior y estacionaria dentro de la celda.

La altura de mezclado H es tal que la turbulencia atmosférica produce una mezcla completa de los contaminantes en ese volumen y se admite que no existe posibilidad de transferencia de estos compuestos por encima de H. Esto permite suponer una concentración dentro del volumen toma un valor promedio temporal dentro de la celda (C_e). El viento sopla con velocidad u constante en la dirección x y no depende de la altura (en contradicción con la ley de Deacon). El contaminante ingresa a la celda por la cara correspondiente al plano L_x=0. La concentración del contaminante ingresante, expresada en masa por unidad de volumen, es constante e igual a C*.

En el interior de la celda, como resultado de las distintas actividades que se desarrollan, se generan contaminantes. La emisión q de contaminantes por unidad de área y de tiempo se expresará en unidades de $g.s^{-1}m^{-2}$, de manera que la emisión total es $Q=q.L_x.L_y$. El índice de emisiones no varía ni con el tiempo ni con el viento. Por otro lado, se supondrá que ningún contaminante entra o sale por los lados perpendiculares a la dirección del viento en la caja esquematizada en la Figura 9.19. El volumen de la celda está dado por $V=L_x{\cdot}.L_y{\cdot}H$.

En general, el balance de materia (g o kg) por unidad de tiempo debe cumplir con la relación

$$\begin{aligned} &tasa\ de\ acumulación = tasa\ neta\ de\ ingreso - tasa\ neta\ de\ salida + \\ &\qquad tasa\ de\ formación - tasa\ de\ desaparición \end{aligned} \qquad \text{Ec. 9.24}$$

Los términos en esta relación de balance se expresan de la siguiente manera

$$tasa\ de\ acumulación = V \cdot {dc}/{dt}$$

$$tasa\ neta\ de\ ingreso = L_y H \cdot u \cdot C*$$

$$tasa\ de\ formación = Q = q \cdot L_x L_y$$

$$tasa\ neta\ de\ salida = C \cdot u \cdot L_y \cdot H$$

Los dos primeros términos corresponden al flujo de contaminante que entra en la celda en gramos/segundo (arrastrado por el viento y debido a la emisión de contaminante dentro de la

celda) y el tercero al flujo de contaminante que arrastra el viento fuera de la celda en la dirección L_x. Luego, $V \cdot dC/dt = L_y \cdot H \cdot u \cdot C^* + q \cdot L_x \cdot L_y - C \cdot u \cdot L_y \cdot H$. Dividiendo por el volumen V

$$dC/dt = \frac{u}{L_x} \cdot C^* + \frac{q}{H} \cdot - C \cdot \frac{u}{L_x}$$
$$dC/dt = \frac{q}{H} + \frac{u}{L_x}(C^* - C) \qquad \text{Ec. 9.25}$$

En la Ec. 9.25 no se incluyeron las transformaciones química y fotoquímicas que son importantes en el campo de la química y fisicoquímica ambiental.

Si la concentración en la celda alcanza un valor estacionario, $dC/dt = 0$, entonces se debe cumplir $C_e = C^* + \frac{q \cdot L_x}{H \cdot u}$; esto es la concentración C evoluciona hasta alcanzar el valor C_e. Este resultado sugiere que la concentración será mayor cuanto mayor sea la longitud de la caja (ciudad) en la dirección del viento y que ésta es independiente del ancho de la ciudad. Si C*=0, entonces la fuente de contaminación son las actividades en la ciudad, y en estado estacionario la ecuación se reduce a

$$C_e = \frac{q \cdot L_x}{H \cdot u} \qquad \text{Ec. 9.26}$$

Esta expresión puede emplearse para estimar la extensión en la que debe reducirse la emisión q para disminuir la concentración de contaminante en la ciudad. Si q_1 es la emisión que conduce a una concentración C_{e1}, valor que supera el límite permitido C_{e2}, entonces el nuevo valor de q_2, a velocidad u del viento constante, será $C_{e1} = C^* + \frac{q_1 \cdot L_x}{H \cdot u} \quad \Rightarrow q_2 = q_1 \frac{C_{e2} - C^*}{C_{e1} - C^*}$.

El modelo ha sido aplicado a procesos fotoquímicos en los que participa el ozono troposférico. Con este fin, a la Ec. 9.24 debe incorporarse un término de advección vertical, con variación de la altura de mezclado en el tiempo. En estos casos, en la Ec. 9.24, se debe sumar el término $\frac{1}{H}\frac{\partial H}{\partial t}(C_a - C)$. (S.R. Hanna, G.A. Briggs and R.P Hosker Jr, Handbook on Atmospheric Diffusion, Technical Information Center, U.S. Department of Energy, 1982, Capitulo 9)

El O_3, durante las horas nocturnas, puede quedar atrapado arriba de la capa de inversión en las regiones urbanas y por lo tanto mezclarse con la capa inferior durante el día siguiente. Estas aplicaciones se impulsaron con el desarrollo de las tecnologías de programación, algunas de las cuales pueden consultarse en las bases de la Environmental Pollution Agency (EPA).

Ejercicio 9.6: Considere un área urbana que de 15 km de longitud en la dirección del viento de velocidad u= 3 m·s^{-1} y una altura de mezclado H= 1 km. Si la tasa de emisión de CO en en dicha área alcanza el valor de q= 4 μg.m^{-2}.s^{-1}, estime la concentración de este gas sobre la ciudad.

Aplicando la Ec. 9.26 se obtiene

$$C_e = \frac{4\mu g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot 15\times10^3 m}{1\times10^3 m \cdot 3\ m \cdot s^{-1}} = 20 \cdot \mu g \cdot m^{-3}$$

Ejercicio 9.7: Si la situación descripta en el ejemplo anterior se observa durante un año (365 días) durante 250 días y en los días restantes, el viento sopla perpendicularmente a lo largo de una longitud de 5 km con una velocidad u= 6 m·s^{-1}, y lateralmente ingresa CO con una concentración C*= 5 µg.m^{-3} evaluar la concentración promedio anual de CO sobre la ciudad.

La solución requiere del conocimiento de la $C_e^{(y)}$ en la dirección L_y=5 km. De manera similar al caso anterior, si q y H son los mismos, se tendrá

$$C_e^{(y)} = 5\ \mu\text{g.m} + \frac{4\mu g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot 5\times10^3 m}{1\times10^3 m \cdot 6\ m \cdot s^{-1}} = 8{,}33 \cdot \mu g \cdot m^{-3}$$

Suponiendo la ausencia de otros factores meteorológicos, accidentes etc no contemplados en el ejercicio, el promedio anual será $< C_e > / \mu g \cdot m^3 = \frac{250}{365} 20 + \frac{115}{365} 8{,}33 = 16{,}33$.

Este ejemplo muestra el peso relativo que tiene la longitud de la ciudad en la dirección de circulación del viento y su velocidad.

Ejercicio 9.8: Considere el área urbana planteado en el Ejercicio 9.6, en la dirección del viento de velocidad u= 6 m·s^{-1}. Si la tasa de emisión *q* se reduce a cero instantáneamente, estime el tiempo para que la concentración inicial se reduzca a 1/e. Admita que C* y C_a son contribuciones despreciables y que $C_e = \frac{q \cdot L_x}{H \cdot u}$.

A partir de la Ec. 9.25, $dC/dt = \frac{q}{H} - \frac{u}{L_x}(C) = \frac{u}{L_x}(\frac{q \cdot L_x}{H \cdot u} - C) = \frac{u}{L_x}(C_e(0) - C)$.

$C_e(0)$ es la concentración estacionaria y C e la concentración en la caja al tiempo t. En estado estacionario. Si u y L_x son constantes, la integración es directa y conduce a $C(t) = C_e(0) + C(0) \cdot \exp\left(-\frac{u}{L_x}t\right)$. En esta ecuación, $\frac{L_x}{u}$ tiene unidades de tiempo, $t^* = \frac{L_x}{u}$, que puede identificarse como el tiempo de arrastre del contaminante fuera de los límites de la caja por advección. Este tiempo t* es característico para las condiciones del problema y se le denomina tiempo de "lavado" de la atmósfera contaminada -del inglés *flushing* time-.

Cuando la concentración $C_e(t)=C_e(0)/2$, se debe verificar que $t = 0{,}368 \times t^*$. Se ve que el tiempo para arrastrar el contaminante fuera de la ciudad se incrementa con las dimensiones de la misma y decrece con la velocidad del viento.

Ejercicio 9.9: Considere un ambiente en el que el contaminante no es estable y se destruye con una constante de velocidad k_r según una cinética de primer orden. Halle la expresión

que dé cuenta de la dependencia de la concentración este sistema en estado estacionario. Considera que las concentraciones C* y C_a son despreciables.

La tasa de pérdida por reacción expresada en g..s^{-1} deberá incluirse en la expresión general del balance de masa para el caso de una cinética de primer orden,

$$tasa\ neta\ de\ pérdida\ por\ reacción = k_r C \cdot L_x \cdot L_y \cdot H = k_r C \cdot V$$

Así, $V \cdot {dC}/{dt} = L_y \cdot H \cdot u \cdot C^* + q \cdot L_x \cdot L_y - C \cdot u \cdot L_y \cdot H - k_r C \cdot V$. Dividiendo por el volumen

$$dC/dt = \frac{u}{L_x} \cdot C^* + \frac{q}{H} \cdot - C \cdot \frac{u}{L_x} - k_r C$$

$$dC/dt = \frac{q}{H} + \frac{u}{L_x}\left\{C^* - \left(1 + k_r \frac{L_x}{u}\right) \cdot C\right\}$$

Despreciando C* y escribiendo que dC/dt=0, se obtiene $\frac{q}{H} + \frac{u}{L_x}\left(1 + k_r \frac{L_x}{u}\right) \cdot C = 0$. Luego, recordando la Ec. 9.26, se obtiene $C = C_e \Big/ \left(1 + k_r \frac{L_x}{u}\right) = \frac{C_e}{1 + k_r \cdot t^*}$, donde se introdujo el tiempo t* definido en el Ejemplo 9.8.

Ejercicio 9.10: Analice la situación del Ejercicio 9.9, pero donde además debe incluirse el proceso de eliminación de parte del contaminante por deposición seca. Halle la expresión que dé cuenta de la dependencia de la concentración este sistema en estado estacionario. Considera que las concentraciones C* y C_a son despreciables.

La tasa de pérdida por reacción expresada en g.m^2·s^{-1}, además de la desaparición del contaminante por procesos cinéticos, deberá incluirse la siguiente expresión en la expresión general del balance de masa

$$tasa\ neta\ de\ pérdida\ por\ deposición\ \mathrm{sec}\, a = K_D C \cdot L_x \cdot L_y = K_D C \cdot V / H$$

Así, $V \cdot {dC}/{dt} = L_y \cdot H \cdot u \cdot C^* + q \cdot L_x \cdot L_y - C \cdot u \cdot L_y \cdot H - k_r C \cdot V - K_D C \cdot V / H$. Dividiendo por el volumen

$$dC/dt = \frac{u}{L_x} \cdot C^* + \frac{q}{H} \cdot - C \cdot \frac{u}{L_x} - k_r C - \frac{K_D}{H} C = \frac{q}{H} + \frac{u}{L_x}\left\{C^* - \left(1 + \frac{K_D}{H} + k_r \frac{L_x}{u}\right) \cdot C\right\}$$

Despreciando C* y escribiendo que dC/dt=0, se obtiene $\frac{q}{H} + \frac{u}{L_x}\left(1 + \frac{K_D}{H} + k_r \frac{L_x}{u}\right) \cdot C = 0$.

Luego, $C = C_e \Big/ \left(1 + \frac{K_D}{H} + k_r \frac{L_x}{u}\right) = \frac{C_e}{1 + \frac{K_D}{H} + k_r \cdot t^*}$.

Separación húmeda del contaminante de la atmósfera

En este título se incluyen las eliminación del contaminante gaseoso dentro de las de gotas que se forman en las nubes y/o lluvias intensas, que producen un arrastre del mismo hacia el suelo..

Se ha propuesto que la concentración en estos procesos disminuyen exponencialmente como función del tiempo, . $C = C_0 \cdot \exp(-\lambda_h \cdot t)$, donde λ_h es una parámetro (en s^{-1}) relacionada con la limpieza de la atmósfera por este mecanismo, y el tiempo t se tienen en cuenta a partir del inicio de la separación del contaminante.

En general el parámetro λ_h puede variar con la altura, de manera que el flujo inducido por la precipitación se expresa como $\phi = \int_0^h \lambda_h C \cdot dz$, donde h es la altura de la capa donde ocurren estos fenómenos. Por lo tanto, h puede ser menor que H. A su vez, λ_h es de las características del tamaño de las gotas, sus características fisicoquímicas, la tasa de precipitación, etc.

En general, la determinación o estimación de λ_h no es una tarea sencilla. Se han propuesto relaciones entre este parámetro de la magnitud de la precipitación J_0 (normalmente expresada en $mm.h^{-1}$). Así para la separación de SO_2 de la atmósfera por precipitación húmeda, medidas de laboratorio sugieren una relación del tipo $\lambda_h = 1{,}7 \times 10^{-5} J_0^n$, con n≈0,6.

Un valor de λ_h entre 10^{-5} y 10^{-4} implica una vida media que puede oscilar entre 2 horas hasta 24 horas.

Ejercicio 9.11: Analice la situación del Ejercicio 9.10, pero donde además debe incluirse el proceso de eliminación por deposición húmeda. Halle la expresión que dé cuenta de la dependencia de la concentración este sistema en estado estacionario. Considera que las concentraciones C* y C_a son despreciables.

La tasa de pérdida por reacción expresada en $g.m^2 \cdot s^{-1}$, además de la desaparición del contaminante por procesos cinéticos, de manera similar a la empleada en los ejercicios anteriores, deberá incluirse la siguiente expresión en la expresión general del balance de masa

$$tasa\ neta\ de\ pérdida\ por\ deposición\ \ húmeda = \lambda_h C \cdot L_x \cdot L_y \cdot H = \lambda_h C \cdot V$$

La expresión a estudiar toma la forma

$$dC/dt = \frac{u}{L_x} \cdot C^* + \frac{q}{H} \cdot -C \cdot \frac{u}{L_x} - k_r C - \frac{K_D}{H} C - \lambda_h C = \frac{q}{H} + \frac{u}{L_x}\left\{C^* - \left(1 + \frac{K_D}{H} + \lambda_h + k_r \frac{L_x}{u}\right) \cdot C\right\}$$

Despreciando C* y con dC/dt=0, se obtiene $\frac{q}{H} + \frac{u}{L_x}\left(1 + \frac{K_D}{H} + \lambda_h + k_r \frac{L_x}{u}\right) \cdot C = 0$. Así,

$$C = C_e \Big/ \left\{1 + \left(\frac{K_D}{H} + \lambda_h + k_r\right) t^*\right\} \qquad \text{Ec. 9.27}$$

Ejercicio 9.12: Se desea calcular concentración de SO2 en un centro urbano para los cuales la situación en las cuales conoce que H= 500 m, K_D=0,01 $m \cdot s^{-1}$, λ_h= 10^{-4} s^{-1}, k_r=10^{-4} s^{-1}, L_x= 2×10^4 m y u= 5·$m \cdot s^{-1}$. Estime la concentración C en $mg.m^{-3}$ correspondiente.

Con esta información, t*=20000m/5m·s^{-1}=4000 s.

El factor de desaparición de contaminantes como contribución de los distintos mecanismos estará dado por

$$\left(\frac{K_D}{H}+\lambda_h+k_r\right)t^*=\left(\frac{0{,}01\,m\cdot s^{-1}}{500\,m}+1\times10^{-4}s^{-1}+1\times10^{-4}s^{-1}\right)\times4000\,s=0{,}88$$

Reemplazando en la Ec. 9.27 se tendrá que $C=C_e/\{1+0{,}88\}=0{,}53\times C_e$. Este resultado sugiere que la concentración de SO_2 es casi un 50% más baja que la que se hubiese observado en ausencia de estos efectos de eliminación del contaminantes por las distintas contribuciones de eliminación del contaminante.

Planteo de procesos cinéticos

Una mejora adicional del modelo de celda incluye la parte superior, que se ha tomado igual a H, es ahora proporcional al parámetro de dispersión vertical $\sigma_z(x)$.

La Ec. 9.27 es un buen estimador de la concentración estacionaria de un contaminante que no experimenta transformaciones químicas.

Cuando se consideran reacciones químicas, es importante definir el volumen de aire donde la concentración del contaminante es uniforme. En el caso de las regiones urbanas, el volumen total del aire contaminado se supone distribuido sobre todo ese espacio (S . K. Friedlander and J . H. Seinfeld "A dynamic model of photochemical smog". *Environmental Science and* Technology 3, (1969) 1175-1181).

Siguiendo la línea de análisis previamente aplicada, se supondrá que la concentración C de los contaminantes dentro del reactor es el resultado del flujo de la sustancia dentro del volumen (que es ahora un reactor) más la suma de su producción o desaparición dentro del reactor como consecuencia de las reacciones químicas y/o fotoquímicas. Por simplicidad, las reacciones químicas se considerarán elementales, de manera que el orden de reacción y el coeficiente estequiométrico de cada especie sean iguales.

Si existen n sustancias químicas en este reactor, entonces, para la especie k-ésima la Ec. 9.25 se escribe

$$dC_k/dt=\frac{q_k}{H}-\frac{u}{L_x}C_k-\sum_m^n\alpha_{k,m}\cdot C_k^{a_{k,m}}\left(\prod_{j,m}C_j^{a_{j,m}}\right) \qquad \text{Ec. 9.28}$$

donde la suma se extiende sobre todas las reacciones presentes en el sistema donde la k-ésima especie reacciona con las C_j especies en la m-ésima reacción química. El coeficiente $\alpha_{k,m}$ es la constante de velocidad correspondiente y los exponentes corresponden a los coeficientes estequiométricos.

Admitiendo que la velocidad del viento es constante, y que los flujos desde el exterior en la dirección del viento o que puedan escapar por la parte superior son despreciables. Esto implica que los cambios de concentración se originan dentro de la caja que simboliza la región urbana-industrial.

Bajo la condición de estado estacionario, $dC_k/dt = 0$, es posible encarar el tratamiento como se hizo en los ejemplos discutidos previamente. Reordenando la Ec. 9.28, dividiendo por H/q_k

$$\frac{H}{q_k}\frac{dC_k}{dt} = 1 - \frac{u \cdot H}{q_k L_x} C_k - \frac{H}{q_k}\sum_{m}^{n} \alpha_{k,m} \cdot C_k^{a_{k,m}} \left(\prod_{j,m} C_j^{a_{j,m}} \right) \qquad \text{Ec. 9.29}$$

El término $\frac{u \cdot H}{q_k L_x} C_k$ sirve de base para introducir un parámetro de concentración adimensional $C_k^{\lozenge} = \frac{u \cdot H}{q_k L_x} C_k$ para cada una de las especies presentes en el "reactor" que representa la atmósfera urbana contaminada. $C_k^{\lozenge}$ será unitario en condiciones estacionarias. Introduciendo $C_k^{\lozenge}$ en la Ec. 9.28, se tendrá $\frac{dC_k}{dt} = \frac{q_k}{H}\frac{dC_k^{\lozenge}}{dt^*}$. con $t^* = \frac{L_x}{u}$. Luego, teniendo en cuenta para cada especie que vale la relación $C_j = \frac{q_j}{H} t^* C_j^{\lozenge}$, reordenando y agrupando se llega a la Ec. 9.30

$$\frac{dC_k^{\lozenge}}{dt^*} = 1 - C_k^{\lozenge} - \frac{H}{q_k}\sum_{m}^{n} \alpha_{k,m} \cdot \left(\frac{q_k}{H} t^* C_k^{\lozenge} \right)^{a_{k,m}} \left(\prod_{j,m} \left(\frac{q_j}{H} t^* C_j^{\lozenge} \right)^{a_{j,m}} \right)$$

$$\frac{dC_k^{\lozenge}}{dt^*} = 1 - C_k^{\lozenge} - \frac{H}{q_k}\sum_{m}^{n} \left(C_k^{\lozenge}\right)^{a_{k,m}} \left\{ \prod_{j,m} \left(C_j^{\lozenge}\right)^{a_{j,m}} \right\} \cdot \left\{ \alpha_{k,m} \cdot \left(\frac{q_k \cdot t^*}{H} \right)^{a_{k,m}} \cdot \prod_{j,m} \left(\frac{q_j \cdot t^*}{H} \right)^{a_{j,m}} \right\}$$

$$\frac{d \ln C_k^{\lozenge}}{dt^*} = \frac{1}{C_k^{\lozenge}} - 1 - \frac{H}{q_k}\sum_{m}^{n} \left(C_k^{\lozenge}\right)^{a_{k,m}-1} \left\{ \prod_{j,m} \left(C_j^{\lozenge}\right)^{a_{j,m}} \right\} \cdot \left\{ \alpha_{k,m} \cdot \left(\frac{q_k \cdot t^*}{H} \right)^{a_{k,m}} \cdot \prod_{j,m} \left(\frac{q_j \cdot t^*}{H} \right)^{a_{j,m}} \right\} \qquad \text{Ec. 9.30}$$

El peso relativo de las distintas reacciones depende de los términos depende del factor $\alpha_{k,m} \cdot \left(\frac{q_k \cdot t^*}{H} \right)^{a_{k,m}} \cdot \prod_{j,m} \left(\frac{q_j \cdot t^*}{H} \right)^{a_{j,m}}$. Las reacciones serán significativas si estos términos adimensionales son mayores a 0,1. En consecuencia, serán poco relevantes si son menores a 0,1 y las concentraciones $C_k^{\lozenge}$ en estado estado estacionario son cercanas a la unidad. (S. Hanna, *A simple dispersion model for the analysis of reactive pollutants*, Atmospheric Environment, 7 (1973) 803-817).

Las n ecuaciones que están condensadas en la Ec. 9.30 no pueden resolverse en forma exacta, por lo que el desarrollo de métodos numéricos conforma la herramienta para atacar el problema sobre la evolución de las concentraciones de los contaminantes atmosféricos.

Si se simplifica el sistema a una sustancia en baja concentración que reacciona con vapor de agua en la atmósfera puede considerarse que la concentración de H_2O es relativamente constante y lo mismo el parámetro α correspondiente como los coeficientes estequiométricos.

Si se admite que las concentraciones estacionarias son del orden de la unidad, la Ec.9.30 se reduce a $\frac{d\ln C_k^\Diamond}{dt^*} = \frac{1}{C_k^\Diamond} - 1 - t^* \cdot \alpha_{k,m}$. En estado estacionario, $\frac{1}{C_k^\Diamond} - 1 - t^* \cdot \alpha_{k,m} = 0$ de la cual se obtiene $C_k^\Diamond = \frac{1}{1 + t^* \cdot \alpha_{k,m}}$.

El procedimiento desarrollado previamente puede ser aplicado a reacciones fotoquímicas. Por ejemplo, en los procesos de fotooxidación de hidrocarburos (RH) y la fotólisis de NO_2, uno de los gases que se genera en ambientes contaminados conduce a la formación NO y de átomos de O y requeridos para la degradación de los RH según un mecanismo de reacciones en cadena con ramificaciones conocido en la literatura y que se resumen en la siguiente secuencia de transformaciones,

	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	(k_1)	$v_1 = k_1[NO_2]$
	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	(k_2)	$v_2 = k_2[O][O_2][M]$
	$O_2 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	(k_3)	$v_3 = k_3[NO][O_2]$
Etapa de iniciación	$RH + O \rightarrow R^\bullet$ + Productos	(k_4)	$v_4 = k_4[RH][O]$
Etapas de propagación	$RH + O_3 \rightarrow R^\bullet$ + Productos	(k_5)	$v_5 = k_5[RH][O_3]$
ramificación(*)	$R^\bullet + NO \rightarrow NO_2 + \varepsilon R^\bullet$	(k_6)	$v_6 = k_6[R^\bullet][NO]$
Etapas de terminación	$R^\bullet + NO_2 \rightarrow$ Productos + PAN+..	(k_7)	$v_7 = k_7[R^\bullet][NO_2]$

En este mecanismo no se ha considerado en fase gaseosa la terminación de los radicales por su baja concentración y en etapa 7 se incluye la formación de nitrato de peroxiacilo (PAN), que es una de las especies más conocida en la química atmosférica. Los términos v_1 a v_7 indican las expresiones de las velocidades de cada etapa de este mecanismo simplificado. En la etapa de ramificación por cada radical $R^\bullet$ aparecen un número mayor de $R^\bullet$ (no necesariamente de la misma naturaleza). Llamemos ε a ese número, por lo que en la etapa 6 la velocidad debe contemplar un balance neto de (ε-1) radicales.

La aplicación de la aproximación del estado estacionario a este mecanismo conduce a las siguientes relaciones

$$[O] = \frac{k_1[NO_2]}{k_2 + k_4[RH]} \qquad [O_3] = \frac{k_2[O]}{k_3[NO] + k_5[RH]}$$

Si $k_2 >> k_4[RH]$ y $k_3[NO] >> k_5[RH]$ se obtienen algunas relaciones sencillas que pueden incorporarse en el modelo cinético sencillo que se está analizando. Así, las concentraciones estacionarias de átomos de O y de moléculas de O_3 estarán dada por

$$[O] = \frac{k_1[NO_2]}{k_2} = \gamma \cdot [NO_2] \qquad [O_3] = \frac{k_2[O]}{k_3[NO]} = \frac{k_1[NO_2]}{k_3[NO]} = \beta \frac{[NO_2]}{[NO]}.$$

En los pasos previos se consideraron poco significativos las etapas 4 y 5 frente a las etapas 2 y 3. Esto implica que en esas condiciones $v_1=v_2=v_3$.

La aplicación de la hipótesis del estado estacionario a los radicales R• se debe cumplir que $v_4+v_5+(\varepsilon-1)v_6=v_7$. Por lo tanto, $k_4[RH][O]+(\varepsilon-1)k_6[R^\bullet][NO]=k_7[NO_2][R^\bullet]$. La concentración estacionaria de radicales que surge de esta igualdad está dada por

$$[R^\bullet]=k_4\frac{[RH][O]}{k_7[NO_2]-(\varepsilon-1)k_6[NO]}=k_4^*[RH][O] \quad con \quad k_4^*=\frac{k_4}{k_7[NO_2]-(\varepsilon-1)k_6[NO]}$$

En el análisis cinético, se supone que k_4^* es aproximadamente constante [(a)S. K. Friedlander and J. H. Seinfeld, *A Dynamic Model of Photochemical Smog*, Environmental Science & Technology, 3 (1969) 1175-1181 **(b)** S. Hanna, *A simple dispersion model for the analysis of reactive pollutants*, Atmospheric Environment, 7 (1973) 803-817].

Las ecuaciones de velocidad para NO_2, NO y RH se pueden escribir de manera condensada de la siguiente forma

$$\frac{d[NO_2]}{dt}=[NO2][RH]\{\gamma\cdot k_6\cdot k_4^*[NO]-\gamma\cdot k_7\cdot k_4^*[NO_2]\}=[NO2][RH]\{\alpha[NO]-\lambda[NO_2]\}$$

$$\frac{d[NO]}{dt}=\alpha[NO_2][NO][RH]$$

$$-\frac{d[RH]}{dt}=[NO_2][RH]\left\{\gamma\cdot k_4+\frac{\beta\cdot k_5}{[NO]}\right\}=[NO_2][RH]\left\{\theta+\frac{\mu}{[NO]}\right\}$$

Los valores de los parámetros indicados en estas ecuaciones de velocidad estimados y publicados en la literatura son $\alpha=1{,}67\times10^{-3}$ ppm^{-2}s^{-2}, $\theta=3{,}33\times10^{-5}$ ppm^{-1}s^{-1}, $\lambda=3{,}33\times10^{-4}$ ppm^{-2}s^{-1}, $\mu=4{,}17\times10^{-6}$ s^{-1} con $\beta\approx0{,}02$ ppm.

Estas relaciones pueden expresarse manteniendo la forma de la Ec. 9.30,

$$\frac{d\ln C_{NO}^\Diamond}{dt^*}=\frac{1}{C_{NO}^\Diamond}-1-\left(C_{NO_2}^\Diamond\right)\left(C_{RH}^\Diamond\right)\cdot\alpha\cdot q_{NO_2}q_{RH}\frac{t^{*3}}{H^2}$$

$$\frac{d\ln C_{NO_2}^\Diamond}{dt^*}=\frac{1}{C_{NO_2}^\Diamond}-1-\left(C_{NO}^\Diamond\right)\left(C_{RH}^\Diamond\right)\cdot\alpha\cdot q_{NO}q_{RH}\frac{t^{*3}}{H^2}-\left(C_{NO_2}^\Diamond\right)\left(C_{RH}^\Diamond\right)\cdot\lambda\cdot q_{NO_2}q_{RH}\frac{t^{*3}}{H^2}$$

$$\frac{d\ln C_{RH}^\Diamond}{dt^*}=\frac{1}{C_{RH}^\Diamond}-1-\left(C_{NO_2}^\Diamond\right)\cdot\theta\cdot q_{NO_2}\frac{t^{*2}}{H}-\mu\frac{q_{NO_2}}{q_{NO}}\cdot t^* \qquad \text{Ec. 9.31}$$

Agrupando términos dentro de las ecuaciones de velocidad en concentraciones adimensionales, se pueden introducir los parámetros C_1, C_2, C_3, C_4 y C_5 definidos en las Ec. 9.31,

$$C_1=\alpha\cdot q_{NO_2}q_{RH}\frac{t^{*3}}{H^2}\;;\quad C_2=\alpha\cdot q_{NO}q_{RH}\frac{t^{*3}}{H^2}\;;\quad C_3=\lambda\cdot q_{NO_2}q_{RH}\frac{t^{*3}}{H^2}\;;$$

$$C_4=\theta\cdot q_{NO_2}\frac{t^{*2}}{H}\;;\quad C_5=\mu\frac{q_{NO_2}}{q_{NO}}\cdot t^* \qquad \text{Ec. 9.32}$$

Admitiendo estado estacionario, de las Ec. 9.31 se obtienen las concentraciones $C_{NO}^\Diamond$, $C_{NO2}^\Diamond$ y $C_{RH}^\Diamond$.

- Para la especie NO,

$$\left(C_{NO}^{\Diamond}\right)^3\left[-\frac{C_2}{C_1}\left(1+\frac{C_4}{C_1}\right)\right]+\left(C_{NO}^{\Diamond}\right)^2\left[1+\frac{C_2}{C_1}+\frac{1}{C_1}-\frac{C_3}{C_1^2}+\frac{C_4}{C_1}\left(1+2\frac{C_2}{C_1}\right)-\frac{C_5}{C_1}\frac{C_2}{C_1}\right]+$$
$$\left(C_{NO}^{\Diamond}\right)\left[-\frac{1}{C_1}+2\frac{C_3}{C_1^2}-\frac{C_4}{C_1}\left(1+\frac{C_2}{C_1}\right)+\frac{C_5}{C_1}\left(1+2\frac{C_2}{C_1}\right)\right]+\left[-\frac{C_3}{C_1^2}+\frac{C_5}{C_1}\left(1+\frac{C_2}{C_1}\right)\right]=0 \qquad \text{Ec. 9.33}$$

Esta es una ecuación cúbica del tipo $a \cdot x^3+b \cdot x^2+c \cdot x+d=0$ que puede resolverse empleando métodos convencionales de aproximación con el apoyo de un ordenador.

- Para la especie NO_2

$$C_{NO_2}^{\Diamond}=\left[1+\frac{C_2}{C_1}(1-C_{NO}^{\Diamond})\right]\Big/\left[1+\frac{C_3}{C_1}\frac{(1-C_{NO}^{\Diamond})}{C_{NO}^{\Diamond}}\right] \qquad \text{Ec. 9.34}$$

- Para la(s) especie(s) RH

$$C_{RH}^{\Diamond}=(1-C_{NO}^{\Diamond})\big/C_1\cdot C_{NO}^{\Diamond}\cdot C_{NO_2}^{\Diamond} \qquad \text{Ec. 9.35}$$

Como surge de estas expresiones, los parámetros C_1 a C_5 pueden evaluarse si se conoce la relación entre las especies NO_2 y NO. En el Ejemplo 9.13 se plantea una situación determinada para un área urbana contaminada.

A través de estas relaciones se puede apreciar el papel que posee en el modelado de los procesos de contaminación urbana el conocimiento de las constantes de velocidad de las reacciones químicas, la extensión de la emisión, parámetros meteorológicos y del área urbana.

Estas reacciones impactan en el smog fotoquímico en áreas con una densidad de vehículos elevada, tal como se esquematiza en la Fig. 9.20.

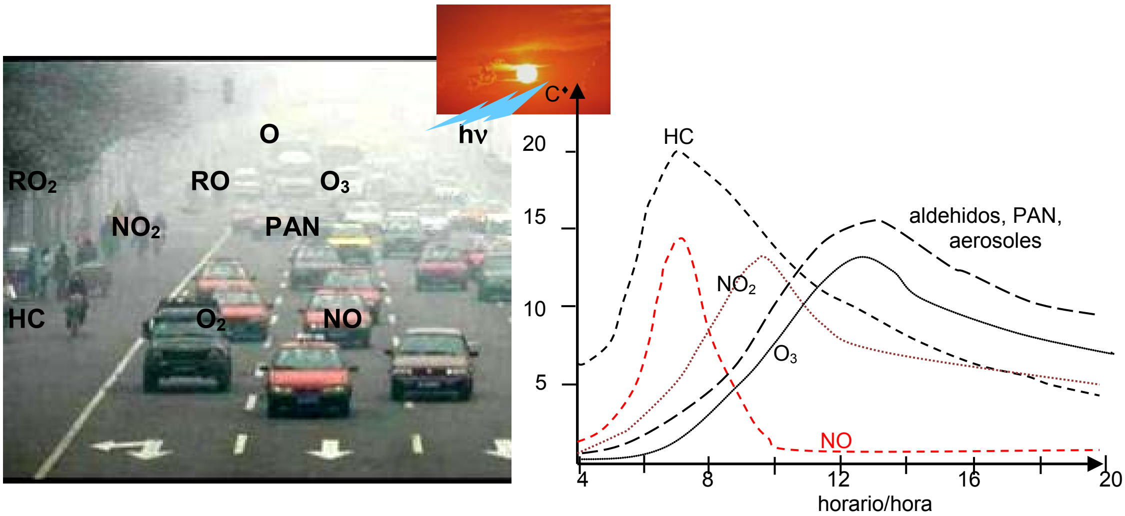


Fig. 9.20: **(a)** Contaminación atmosférica y especies importantes en el smog fotoquímico al que contribuye la emisión de hidrocarburos y de compuestos nitrogenados en una región urbana con una densidad de vehículos elevada. **(b)** Perfil de concentraciones de contaminantes primarios y secundarios según las horas del día estimado en el período entre las 4 h y las 20 h (adaptado de S. Hanna, *A simple dispersion model for the analysis of reactive pollutants*, Atmospheric Environment, 7 (1973) 803-817).

Ejemplo 9.13: Admitamos que la tasa de emisión de gases de la familia NO_x originada en un ambiente con una alta densidad vehicular es directamente proporcional a la cantidad de

hidrocarburos liberados al ambiente (q_{RH}). La medida en las primeras horas del día arroja una relación entre las concentraciones de $NO_2/NO = 2/3$, por lo que $q_{NO2}/q_{NO} \approx 2/3$.

Supongamos que $q_{NO2}=0{,}2 \cdot q_{RH}$ y $q_{NO}=0{,}3 \cdot q_{RH}$.

A partir de las relaciones indicadas en la Ec. 9.30 muestre que

$$C_1 = \frac{1}{600\ ppm^2 s^{-2}} \cdot 0{,}2 q_{RH} q_{RH} \frac{t^{*\,3}}{H^2} = 3{,}33 \times 10^{-4}\ ppm^{-2} s^{-2} \cdot (q_{RH})^2 \cdot t^{*3}\ H$$

$$C_1 = 3{,}3 \times 10^{-4} q_{RH}^2 \cdot H \cdot t^{*3}; \quad C_2 = 1{,}5 \cdot C_1; \quad C_3 = 0.2 \cdot C_1;$$

$$C_4 = 0{,}02 \cdot C_1 / t^* q_{RH}\ ; \quad C_5 = 2{,}8 \times 10^{-6} \cdot H \cdot t^*$$

Evalúe los valores de estos parámetros para $u=1\ m.s^{-1}$, $H=150$ m y $L_x=30$ km con $q_{RH}=0{,}02\ cm^3 m^{-2} s^{-1}$.

Con esta información se calcula C_1,

$$C_1 = 3{,}33 \times 10^{-4}\ ppm^{-2} s^{-2} \cdot (0{,}02\ cm^3 m^{-2} s^{=1})^2 (200)^3 150 = 159{,}84$$

Luego se evalúan los parámetros siguientes. Así

$$C_1 = 159{,}84\ ;\ C_2 = 239{,}84\ \ ;\ C_3 = 31{,}97\ \ ;\ C_4 = 0{,}08\ \ ;\ \ C_5 = 0{,}084$$

Los resultados hallados muestran que en el primer caso las reacciones químicas en el sistema son más importantes que los procesos de advección en la región. Esta situación no se presenta en el caso cuando todos los parámetros son menores que 1, por lo que se pueden aplicar los procedimientos analizados en las situaciones donde no hay reacciones químicas, ya que $C_{NO}^{\Diamond}$, $C_{NO2}^{\Diamond}$ y $C_{RH}^{\Diamond}$ son unitarias en estado estacionario.

.

Ejemplo 9.14: En un esquema de modelado de una atmósfera contaminada en una región urbana como la ejemplificada en la Fig. 9.20, se ha obtenido la siguiente información.

$$C_1 = 1{,}25\ ;\ C_2 = 1{,}87\ \ ;\ C_3 = 0{,}25\ \ ;\ C_4 = 0{,}50\ ;\ C_5 = 0{,}042$$

bajo condiciones de viento $u= 2\ m \cdot s^{-1}$, $H=150$ m, $t^*=100$. Finalmente, $Q_{RH}=0{,}005\ cm^3 \cdot m^{-2} s^{-1}$

La resolución de las Ec. 9.31 a 9.33 en términos de los tiempos adimensionales t* puede realizarse mediante la aplicación del método de Runge-Kutta de cuarto orden, permitiendo calcular la dependencia de las concentraciones adimensionales para NO, RH y NO_2 que se listan en la Tabla 9.8.

Tabla 9.8: Concentraciones adimensionales de contaminantes presentes en la tropósfera baja en área urbanas.

t*	0	0,25	0,50	0,75	1,00
$[NO]^{\blacklozenge}$	1.0000	0.7241	0.5500	0.4630	0.4111
$[RH]^{\blacklozenge}$	1.0000	0.9852	0.9481	0.9222	0.8852
$[NO_2]^{\blacklozenge}$	1.0000	1.3519	1.5000	1.5685	1.5519

Con la información suministrada:

- ✓ Calcular las concentraciones estacionarias
- ✓ Representar las concentraciones adimensionales
- ✓ Comparar los valores con las concentraciones estacionarias.

Las concentraciones para NO son las raíces de la ecuación cúbica 9.33. Reemplazando por las constantes C_1 a C_5 la ecuación toma la forma

$$\left(C_{NO}^{\Diamond}\right)^3\left[-\frac{C_2}{C_1}\left(1+\frac{C_4}{C_1}\right)\right]+\left(C_{NO}^{\Diamond}\right)^2\left[1+\frac{C_2}{C_1}+\frac{1}{C_1}-\frac{C_3}{C_1^2}+\frac{C_4}{C_1}\left(1+2\frac{C_2}{C_1}\right)-\frac{C_5}{C_1}\frac{C_2}{C_1}\right]+$$

$$\left(C_{NO}^{\Diamond}\right)\left[-\frac{1}{C_1}+2\frac{C_3}{C_1^2}-\frac{C_4}{C_1}\left(1+\frac{C_2}{C_1}\right)+\frac{C_5}{C_1}\left(1+2\frac{C_2}{C_1}\right)\right]+\left[-\frac{C_3}{C_1^2}+\frac{C_5}{C_1}\left(1+\frac{C_2}{C_1}\right)\right]=0$$

$$C_1=1{,}25\ ;\ C_2=1{,}87\ ;\ C_3=0{,}25\ ;\ C_4=0{,}50\ ;\ C_5=0{,}042$$

Con estos valores la ecuación cúbica en $C_{NO}^{\Diamond}$ toma la forma

$$-2{,}0944\times\left(C_{NO}^{\Diamond}\right)^3+4{,}6825\times\left(C_{NO}^{\Diamond}\right)^2-1{,}3434\times\left(C_{NO}^{\Diamond}\right)-0{,}0761=0 \qquad \text{Ec. 9.36}$$

Esta expresión es del tipo $a\cdot x^3+b\cdot x^2+c\cdot x+d=0$. La resolución analítica de esta ecuación permite obtener tres raíces reales, x_1, x_2 y x_3, cuyos valores respectivos son $-4{,}83\times10^{-2}$; 0,3990 y 1,8850. De estas tres raíces, x_1 correspondería a una concentración negativa de NO, x_2 conduce a valores negativos de RH mientras que con el tercer valor se obtienen valores que son consistentes con los observados en el Fig. 9.21.

Así, [NO]*=0,3990, [RH]*=0,8257 y [NO_2]*=1,459. Las líneas en la Fig. 9.21 son las concentraciones adimensionales en estado estacionario calculadas previamente.

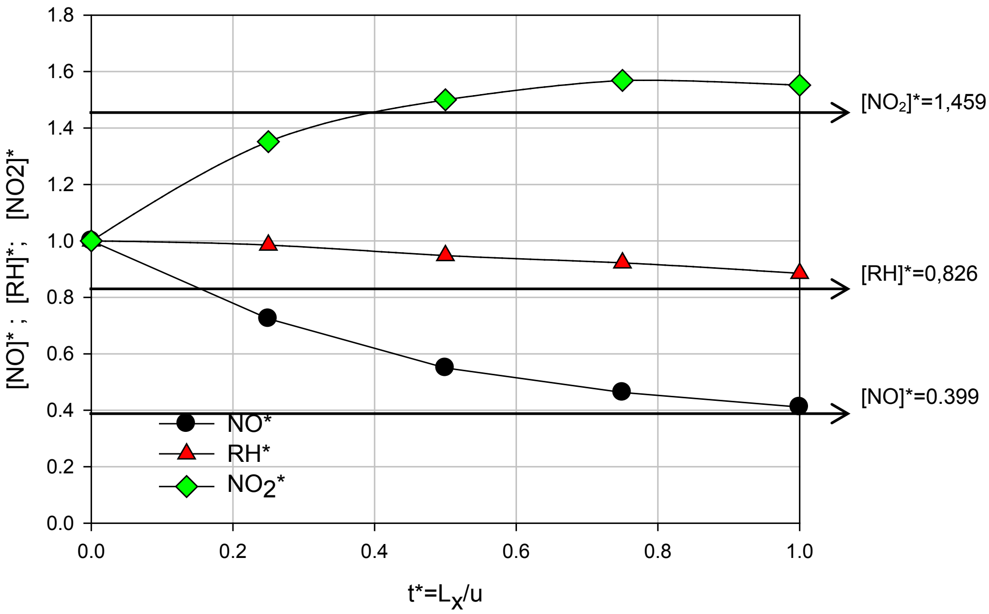


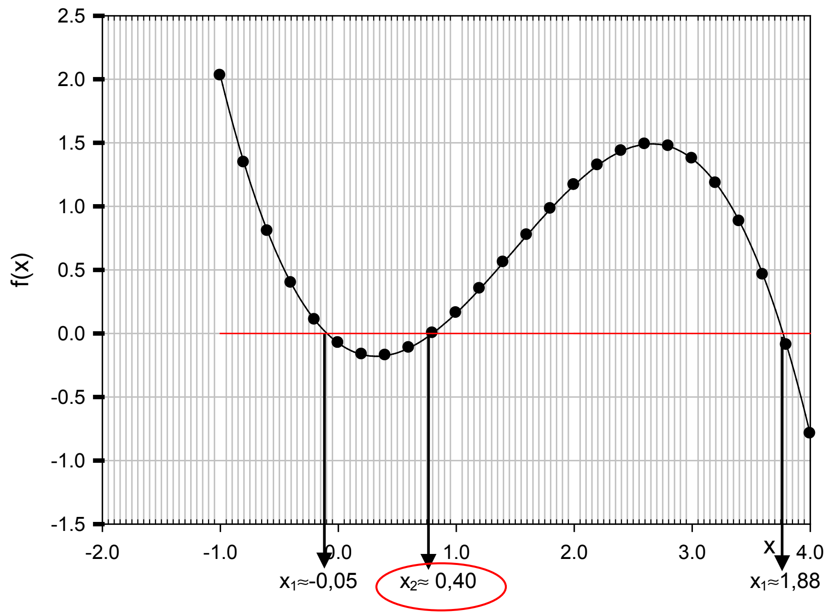
Fig. 9.21: Concentraciones adimensionales de las especies NO, RH y NO_2 obtenidas de la resolución de las ecuaciones de velocidad 9.30. Las concentraciones en estado estacionario se calculan a partir de las Ec. 9.33, 9.34 y 9.35 a partir de la resolución de la cúbica planteada en la Ec. 9.36

Problema 9.15: Resolver la Ec. 9.36 gráficamente.

Para este fin se puede definir

$$f(x) = -2{,}0944 \cdot x^3 + 4{,}6825 \cdot x^2 - 1{,}3434 \cdot x - 0{,}0761 = 0$$

Se dan valores a la variable x y se calcula f(x). En el intervalo -2 < x <4 se obtienen los valores de la función que se representan en la siguiente figura. Los puntos donde la función se anula corresponden a las raíces buscadas.



Conclusión

La capacidad de pronosticar concentraciones de contaminantes en aéreas urbanas, sobre la base de la dispersión procedente de fuentes dentro de la región, es esencial si se quiere alcanzar y mantener las normas de calidad del aire ambiente. Por lo tanto, el desarrollo de modelos matemáticos para estimar la dispersión de los contaminantes desde fuentes bajas y elevadas, ya sea solas o en grupos, es un área de estudio en el campo de las ciencias ambientales.

Los modelos que se desarrollan tratan de simular con herramientas matemáticas los distintos de procesos químicos, fisicoquímicos y meteorológicos que son relevantes para estudiar la contaminación del aire, su dispersión y procesos que actúan como sumideros. Los contaminantes primarios fueron los que se analizaron en las secciones previas, ya que no se incluyeron las reacciones químicas y fotoquímicas de los mismos. Estos aspectos fueron discutidos en el Capítulo 4.

La evaluación de la calidad del aire en una región se realiza mediante el apoyo de estos modelos, que a su vez son herramientas para reducir la contaminación atmosférica.

Desde los organismos de control, los distintos tipos de modelos se pueden emplear para habilitar o no a una empresa, pues se monitorea que las emisiones gaseosas no superen los estándares de calidad de aire, o evaluar el impacto frente a accidentes, o estimar las concentraciones de contaminantes posteriores a la instalación de una empresa.

CAPÍTULO 10
Tecnologías Emergentes
Nanotecnología y ambiente

10.1 Introducción

En 1981, dos investigadores de la empresa IBM, Gerd Binning (Alemania, 1947) y Heinrich Rohrer (Suiza, 1933-2013) desarrollaron un microscopio, basado en el *efecto túnel*, un fenómeno de naturaleza cuántica. Por este motivo, el instrumento es conocido como microscopio de efecto túnel ya que con su nivel de resolución permite observar y manipular átomos. En 1986, ambos investigadores fueron galardonados con el Premio Nobel de Física por sus significativas contribuciones al estudio de la materia. Este premio fue compartido con el Dr. Ernst Ruska por sus contribuciones a la óptica electrónica.

En 1986, G. Binning, en colaboración con C.F. Quate de la Universidad de Stanford y Ch. Gerber de IBM San Jose Research Laboratory, EE.UU, realizaron una nueva contribución en este campo al desarrollar el primer microscopio de fuerza atómica.

Desde estos primeros esfuerzos para encarar estudios a nivel de unos pocos nanómetros la microscopía ha experimentado notables avances que han tenido un impacto importante en todas las ciencias químicas, físicas y biológicas.

El estudio de sistemas de orden de los 1 a 100 nm ($1nm=1\times10^{-9}$ m) es el objetivo de las nanociencias y sus aplicaciones se enmarcan en la Nanotecnología.

Por su carácter novel y sus potenciales aplicaciones se ha convertido en un área donde convergen desde las investigaciones básicas hasta las implicancias sobre la salud y el ambiente.

El término Nanociencia describe el núcleo de nuevos desarrollos tecnológicos en campos tan amplios como energía, catálisis, electrocatálisis, baterías, celdas de combustibles y solares, así como en el tratamiento de aire y agua, reducción de gases de efecto invernadero y de desechos peligrosos.

En esta disciplina convergen la física del estado sólido, la química y la ciencia de los materiales en general, la biología molecular, con potenciales aplicaciones en campos como la toxicología, la bioquímica, las ingenierías y las ciencias de la salud.

Los estudios a nivel nanoscópicos conforman una nueva y creciente área de la ciencia. Como tal, se orienta al estudio de los sistemas materiales, donde las propiedades de los

mismos pueden ser muy diferente en dimensiones microscópicas comparadas con las macroscópicas, tales como brillo, dureza, punto de fusión, color, etc.

Nanopartículas, nanocables, nanotubos son términos que se han vuelto frecuentes en el lenguaje industrial, coloquial y comercial, tal como se advierte en los avisos comerciales de productos cosméticos, pinturas, etc.

Las aplicaciones de la nanotecnología han crecido y nuevas aplicaciones y materiales se patentan constantemente para distintos tipos de usos: cosmetología y productos de cuidado personal, suplementos para alimentos y su almacenamiento, electrodomésticos, limpieza y esterilización o remoción de bacterias, nanofiltros en equipos de aire acondicionado, etc.

Un ejemplo de desarrollo interdisciplinario en el que convergen la bioingeniería, la química física molecular, entre otras, está relacionado con la revolución en el desarrollo de nuevas vestimentas y telas, las que se son diseñadas a base de textiles usando nanofibras o aplicación superficial de nanopartículas que le otorgan a la tela propiedades de alta hidrofobicidad, eliminación de olores y humedad, así como mayor resistencia, elasticidad y propiedades como bactericida.

De particular interés en el campo de las ciencias de la salud está el desarrollo de nuevos tipos de vacunas, o de nanopartículas como "proyectiles" para destruir células cancerígenas o para la administración de fármacos.

En resumen, a la Nanociencia le corresponde el estudio de los fenómenos y el manejo de materiales a escala nanométrica, mientras que la Nanotecnología se dirige a la manipulación, diseño, caracterización y aplicación en el desarrollo de dispositivos y sistemas con nuevas propiedades y funciones como consecuencia de controlar el tamaño y la forma de la materia.

Por nanopartícula se entiende a partículas ultrafinas bi- o tridimensionales mayores al nanómetro, pudiendo estas presentar propiedades intensivas similares o diferentes a las macroscópicas.

Las nanopartículas pueden ser naturales o fabricadas. Entre las naturales, se encuentran las cenizas volcánicas y los virus, así como las que son subproductos de la actividad humana. Pero son de mucho interés por su impacto tecnológico y ambiental aquellas que son manufacturadas.

Muchas nanopartículas son fabricadas a base de carbono y sus compuestos, así como metales, óxidos metálicos y/o materiales cerámicos.

La Nanotecnología permite explotar propiedades diferentes a las de los sistemas macroscópicos. Estos diferencias surgen de dos grandes factores, su superficie específica que es realmente significativa y la presencia de efectos cuánticos como consecuencia de sus dimensiones y superficie.

Tal como se discutiera en el Capítulo 6, la relación área/volumen o área/masa crece al reducir las dimensiones de una cuerpo macroscópico. Este incremento del área específica trae aparejado un aumento muy importante en la reactividad de la nanopartícula.

En las dimensiones de las nanopartículas, los efectos cuánticos compiten con las leyes de la física clásica. Así, se pueden producir cambios en las propiedades magnéticas y eléctricas.

Un nanotubo se construye a partir de una lámina de grafito del espesor de un átomo enrollándolo para formar esta estructura. Estos nanotubos pueden ser de una pared o múltiple láminas o paredes. Es importante indicar que presentan propiedades eléctricas notables, que puede ser muy superior a la del grafito puro, pueden funcionar como semiconductores o conducir la corriente eléctrica tal como lo haría un metal pero con muy baja resistencia debido a la transferencia organizada de electrones a lo largo de la longitud del nanotubo.

La tecnología de fabricaciones de nanopartículas, aunque sin el conocimiento de cómo se alcanzó ese nivel de desarrollo, tiene como ejemplo el trabajo del oro que se observa en los vitrales de la catedrales medioevales. El color de las nanopartículas de oro (Au) experimenta cambios notables, cuando el nivel de subdivisión se vuelve comparable a la longitud de onda de la radiación electromagnética con la que interactúa. Es así al variar las propiedades ópticas de estas nanopartículas, pueden verse de color púrpura, verde, naranja o rojo.

Nanotecnologías ecocompatibles

En términos generales, estas nuevas áreas de la tecnología moderna, propenden a, por ejemplo,

- Elaborar productos con el menor consumo de energía y empleo de materiales que impliquen un menor impacto negativo en el ambiente.
- Reducir residuos mediante el empleo de nanocatalizadores, con eliminación de materiales tóxicos, productos secundarios y de efluentes con cara de contaminantes mas allá de los límites permitidos. Reducir la emisión de motores de combustión interna.
- Mejorar las tecnologías en el tratamiento de aguas.
- Aprovechar la energía solar, empleando nanomateriales como el TiO_2, puntos cuánticos, coberturas de plásticos con nanotubos de carbón para ser empleados en las turbinas eólicas.
- Construir baterías a base de Litio con alta tasa de almacenamiento de energía y soportes a base de materiales no contaminantes (como cobalto).
- Contribuir a la remediación ambiental y tratamiento de residuos, degradación de contaminantes como los VOCs, NOx.
- Producir pinturas que no requieran solventes orgánicos contaminantes. Reemplazar agentes biocidas en edificios empleando nanopartículas de TiO_2.

En conclusión, se puede apreciar que la producción de nanomateriales es central en las ciencias fisicoquímicas, biomédicas y la tecnología de producción ecocompatible.

Los productos resultantes de esta tecnología emergente debe ser beneficiosa, tanto por su acción directa como indirecta.

Sin embargo, debe considerarse que el trabajo no controlado con estos materiales pueden implicar riesgos ambientales, por lo que se vuelve imprescindible un monitoreo y supervisión constante de sus efectos en el ambiente.

10.2 Propiedades físicas y químicas de los nanomateriales.

Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales difieren normalmente de las correspondientes en dimensiones macroscópicas. Estas diferencias determinarán el comportamiento del destino ambiental, el transporte y transferencia entre los compartimientos ambientales. Entre las más significativas se mencionan las siguientes

✓***Dimensiones***

El tamaño nanométrico de las partículas incrementa el área superficial por unidad de volumen o de masa. Estas partículas pueden permanecer en el aire o el agua ya que sus dimensiones reducidas no favorecen la sedimentación gravitacional. Como fuera previamente analizado, el menor tamaño puede favorecer el ingreso en los seres vivos.

✓***Forma***

La forma de las nanopartículas afectan su capacidad para aglomerarse, reaccionar y penetrar los organismos.

✓***Superficie específica. Reactividad de polvos y combustibilidad.***

Las nanopartículas presentan una altísima relación superficie a volumen. Una nanopartículas de unos 4 nm de diámetro presente más del 50% de sus átomos en la superficie.

La alta superficie específica puede aumentar la tendencia de algunos nanomateriales incrementando su reactividad química. Por ejemplo, experimentar procesos de combustión en presencia de cargas estáticas o de chispas.

Estos hechos se observan en elevadores de granos (silos), las que se generan cuando el material ultra fino de dimensiones menores al 0,3 μm, se mezcla con aire cerca de alguna superficie caliente. La explosión tiene normalmente dos fases, una primaria determinada cuando el polvo suspendido se inflama espontáneamente, ocasionando que nuevo material sea arrastrado al aire dando lugar a explosiones secundarias con consecuencias severas en términos económicos y, eventualmente, sobre potenciales operadores presentes en el lugar del accidente.

En la misma dirección, se han estudiado los potenciales riesgos de explosión de nanopartículas de carbón, particularmente cuando se fabrican a escala industrial (**(a)** L. A. Turkevich, J. Fernback, A. G. Dastidar & P. Osterberg, Potential Explosion Hazard of Carbonaceous Nanoparticles: Screening of Allotropes, Combust Flame, **167** (2016) 218–227, **(b)** L.A. Turkevich, A.G. Dastidar, Z. Hachmeister & M. Lim, Potential explosion hazard of carbonaceous nanoparticles: Explosion parameters of selected materials. Journal of Hazardous Materials.; **295** (2015) 97– 103). En estos ejemplos, su riesgo se encuadra en la clase ST1 de la clasificación de polvos explosivos (Occupational Safety and Health Administration, www.osha.or). La concentración mínima para que, potencialmente, ocurra una explosión disminuye de manera paralela al tamaño de la partícula.

✓***Grado de aglomeración***

Las partículas por efecto de las fuerzas de van der Waals se aglomeran, aumentando su tamaño. Este efecto se traduce en una modificación de las características y comportamiento esperable. La aglomeración difiere de la agregación por la intensidad de las fuerzas, que son

débiles (van der Waals) en la primera, mientras que en el caso de la agregación de las partículas son más difíciles de separar.

✓***Carga superficial***

La carga superficial afecta la disolución, suspensión y sorción. La repulsión electrostática puede contrarrestar la tendencia a la aglomeración.

10.3 Beneficios potenciales de los nanomateriales en relación al ambiente

Las nanopartículas de origen natural han estado presentes en el ambiente, jugando un papel importante en numerosos procesos naturales, como aquellos materiales generados por óxidos de hierro, silicatos, hollín, etc.

Los desarrollos actuales proporcionan las vías y herramientas para caracterizar y operar los nanomateriales naturales como las nanopartículas específicamente diseñadas.

Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales tienen el potencial para aplicaciones tanto en el área de la salud como el ambiente. Los desarrollos alcanzados pueden conducir a nuevos productos y al empleo de tecnologías que sean sustentables.

El tratamiento de distintos tipos de superficies con nanomateriales incrementa su durabilidad al extender la vida útil de un producto, o hacerlos resistentes a la suciedad con el beneficio de disminuir el empleo de agua para su limpieza. En la industria química, se aprovechan y usan en función de sus propiedades catalíticas especiales como, por ejemplo, aumentar la eficiencia energética y de los recursos, incluyendo reemplazar los productos químicos contaminantes por otros amigables para el ambiente.

Se han desarrollado materiales con alta hidrofobicidad (superhidrofóbicos) para separar mezclas de aceite-agua, absorber petróleo o compuestos orgánicos de aguas residuales oleosas de origen industrial o los accidentes por derrames de petróleo, por su impacto en el ambiente y el alto desperdicio de recursos. Diversos materiales con permeabilidad o capacidad de absorción como textiles, mallas mentales, esponjas y aerogeles pueden emplearse como posibles materiales de separación aceite / agua.

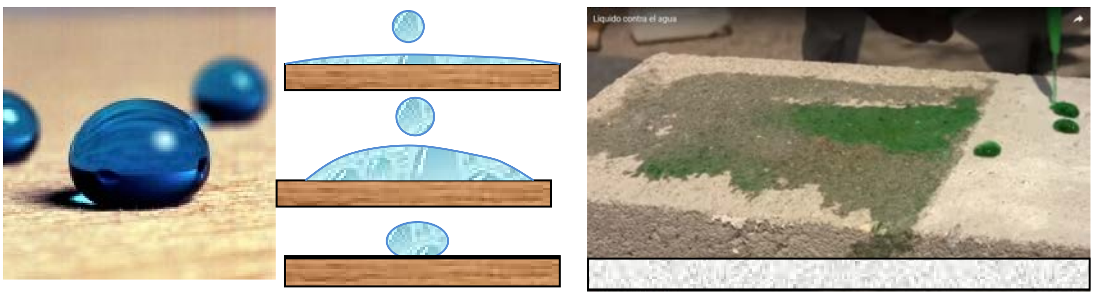


Fig. 10.1: Situaciones posibles de interacción de superficies tratadas y no tratadas con nanomateriales "superhidrofóbicos". En la situación de la izquierda se observa que una placa de madera tratada no "moja la superficie" tratada. En la de la derecha, el mismo material está dividido en dos secciones, una sin tratar, la que absorbe la solución verde que se descarga y la otra, tratada, en la que el líquido descargado se desliza sin humedecer la superficie. En el caso del esquema del medio, se observa que ocurre si la superficie interactúa intensamente con el líquido y cuando la misma es muy débil. La gota se deforma por la gravedad en el tercer caso.

En la Fig. 10.1 se muestra el carácter hidrofóbico de superficies de madera tratadas con nanopolímeros o de material de construcción hidrofílico. En una madera normal, el agua se extendería sobre su superficie, pero una vez tratadas se vuelven resistentes a la acción del agua, que se desliza o forma gotas indicando cambios en sus las propiedades superficiales (energía libre superficial o tensión superficial).

En la Fig. 10.2 se muestra una secuencia temporal de trabajar con guantes tratados y no tratados previamente sumergidos en agua.

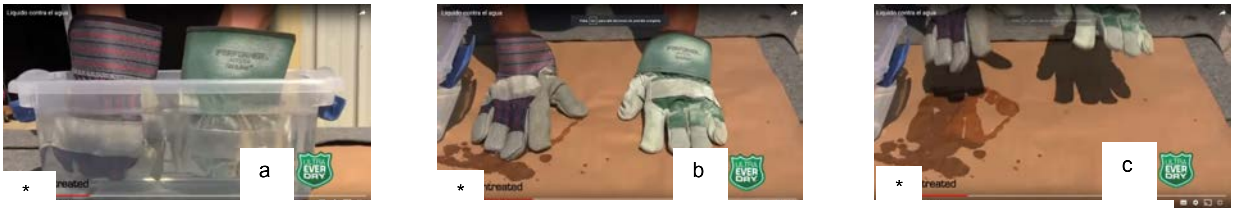


Fig. 10.2: Secuencia al sumergir un par de guantes de trabajo. El guante de la izquierda, señalado con (*), no ha sido tratado y el otro con la superficie con nanopartículas **(a)** los guantes se sumergen en agua **(b)** luego se retiran y aplicacan sobre una superficie absorbente **(c)** finalmente, los guantes se retiran de la superficie. El tratado con material superhidrófobico no moja la superficie, a diferencia del que no ha sido sometido a un tratamiento con pinturas o aplicaciones nanotecnológico (fuente: https://blogthinkbig.com/ultra-ever-dry-nanotecnologia-hidrofobica)

La preparación de algunas superficies se realizan recubriendo con nano-ZnO, por ejemplo, por pulverización sobre telas de algodón como sustrato. Una ventaja de este óxido es que no sólo es de bajo costo, sino que es biodegradable. El material súper hidrofóbico con todas las materias primas biodegradables y renovables se puede utilizar como una alternativa ecológica a los materiales de separación aceite / agua tradicionales (Quan-Yong Cheng, Mei-Chen Liu, Yi-Dong Lia, Jiang Zhub, An-Ke Du, Jian-Bing Zeng, Biobased super-hydrophobic coating on cotton fabric fabricated by spraycoating for efficient oil/water separation, Polymer Testing, **66** (2018) 41-47 y la literatura citada en ese trabajo).

Sin embargo, no necesariamente la actividad comercial de estos productos apunta a la protección del ambiente. Como no siempre hay evidencia relevante, se hace necesario la realización de estudios sistemáticos para verificar la potencialidad del nanomaterial como un avance que signifique una real protección del ambiente, libre de consecuencias por el vuelco de estos materiales una vez empleados por los miles o cientos de miles de potenciales usuarios en la sociedad moderna.

Ejemplos específicos de aplicaciones de nanotecnología que benefician el ambiente son los que se listan a continuación:

✓***Reciclaje de la batería***

Muchas baterías aún contienen metales pesados, que pueden contaminar el ambiente y representar una amenaza potencial para la salud humana cuando las baterías se desechan de forma inadecuada. Lo mismo ocurre con las baterías de a base de Litio, que emplean cobalto como componente. Los miles de millones de baterías en los vertederos no solo representan un problema ambiental, sino que también son un desperdicio completo de una materia prima potencial y barata. Los investigadores han logrado recuperar nanopartículas de óxido de zinc puro a partir de baterías agotadas de Zn-MnO_2 baterías alcalinas.

✓***Nanomateriales para la limpieza de desechos radiactivos en el agua***

El uso de nanofibras de titanato como absorbentes para la eliminación de iones radiactivos del agua constituye una aplicación potencial de la nanotecnología para la limpieza de los residuos radiactivos. Los investigadores también han informado que las propiedades estructurales únicas de los nanotubos y nanofibras de titanato los convierten en materiales superiores para la eliminación del cesio radiactivo y los iones de yodo en el agua.

✓***Aplicaciones de agua***

Las áreas de impacto potencial para nanotecnología en aplicaciones de agua se dividen en tres categorías: tratamiento y remediación, detección y detección de contaminación, y la mejora de las tecnologías de desalinización.

✓***Captura de dióxido de carbono***

Antes de que el CO_2 pueda almacenarse en los esquemas de captura y almacenamiento de dióxido de carbono, debe separarse de los demás gases residuales resultantes de la combustión o los procesos industriales. La mayoría de los métodos actuales utilizados para este tipo de filtración son costosos y requieren el uso de productos químicos. Las técnicas de nanotecnología para fabricar membranas delgadas a nanoescala son potencialmente la base de una nueva tecnología de membrana.

✓***Producción de hidrógeno a partir de la luz solar: fotosíntesis artificial***

El uso de tecnologías de energía renovable como la energía eólica, solar, geotérmica e hidrotermal para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno son campos de aplicación de la nanotecnología.

La fotosíntesis artificial, que utiliza energía solar para dividir el agua que genera hidrógeno y oxígeno, puede ofrecer una fuente de energía limpia y portátil, tan duradera como la luz solar. Se necesitan aproximadamente 2,5 voltios para dividir una sola molécula de agua en oxígeno junto con electrones cargados negativamente y protones con carga positiva.

Los nanocristales inorgánicos de bajo costo y benignos para la luz puede combinarse con un electrocatalizador de bajo costo que contiene abundantes elementos para fabricar un sistema económico y estable para la producción de hidrógeno fotoelectroquímico.

Ejemplos de elementos químicos que son base de sustratos para la fabricación de nanomateriales son los siguientes:

•***Titanio***

Este elemento se presenta como TiO_2, pudiendo existir en las variedades, brookita, rutilo y anatasa e ilmenita ($FeTiO_3$). La superficie específica del TiO_2 varía en función de la variedad alotrópica pero en anatasa es del orden de 10 $m^2 \cdot g^{-1}$ y del orden de 50 $m^2 \cdot g^{-1}$ en rutilo. Es un

material de bajo costo con amplias aplicaciones en la vida diaria, industrial y en aspectos tecnológicos relacionados con problemas ambientales.

Estos óxidos corresponden a distintos tipos de fases cristalinas. Así, la brookita, anatasa y rutilo presentan estructuras ortorrómbica, octaédrica y tetragonal respectivamente. Estos materiales, por su estabilidad, se emplean en la industria como pigmentos en pintura para recubrir superficies de edificios y por sus propiedades como semiconductor, en procesos de fotocatálisis en el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias refractarias a los tratamientos convencionales, tal como se discutiera en el Capítulo 8, o como cubierta de vidrios y azulejos exteriores autolimpiantes bajo la acción de la luz, inhibición de microorganismos en polvos suspendidos en el aire (M. Litter, R. Candall, J. M. Meichtry, Editores, Advanced Oxidation Technologies –Sustainable solutions for Environmental Treatments, 2014 Taylor & Francis Group, Londres y la literatura citada en este texto).

La cobertura hidrofílica de espejos y vidrios favorece su autolimpieza bajo la acción de la luz. La formación de radicales como el $HO^{\bullet}$ puede promover la remoción de suciedades sobre esa superficies bajo la acción de la luz solar.

Su empleo como pigmento es posible porque las partículas de TiO2 dispersan la luz visible, siendo esta una función del tamaño de las partículas.

El TiO_2 finamente dividido es transparente a la luz visible pero absorbe en la región UV, por lo que se le emplea en cremas protectoras de la piel.

El TiO_2 pueden emplearse en celdas fotovotaicas para fotocatalizar la descomposición del agua en H_2 y O_2 [**(a)** M. Pedemonte, A. Visintín & A. L. Capparelli, "*Study of a photostable thin films of TiO_2 on titanium*" International Journal of Hydrogen Energy, 35, (2010), 6069-6073 **(b)** M. Pedemonte, *Estudios* fisicoquímicos sobre materiales basados en el TiO2 relacionados con la foto-descomposición de agua y el desarrollo de celdas solares foto-electroquímicas, Tesis Doctoral, UNLP, 2011, **(c)** M. M. Pedemonte & A. L Capparelli, *Physicochemical characterization of photoelectrodes of Ti/TiO_2 prepared by thermal oxidation of titanium",* Energy and Power Engineering, **7** (2015), 403-411 y la literatura citada en estas contribuciones]. En estos tipos de estudios se busca generar nanoestructuras de TiO_2 sobre una superficie metálica de Ti(s), tal como puede apreciarse en la Fig. 10:3. Estos electrodos se emplean en estudios de disociación de agua en H_2 y O_2, combinado con el empleo de radiación UV.

Las propiedades del TiO_2 han servido de base para desarrollar tecnologías de desinfección de aguas que contienen bacterias coliformes fecales para su empleo en regiones rurales aisladas o con poco desarrollo tecnológico.

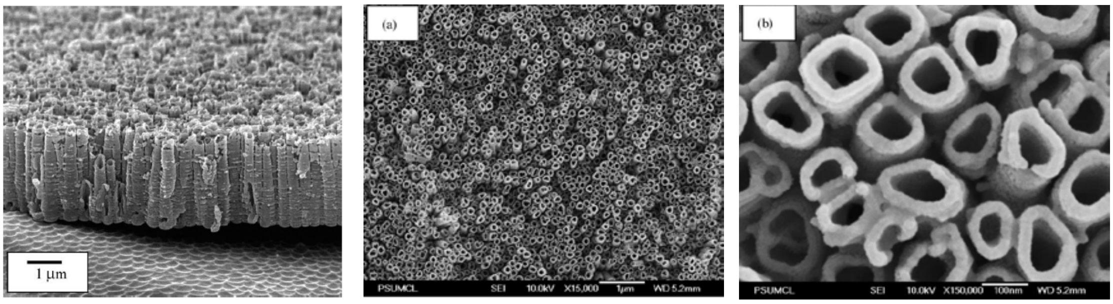


Fig. 10.3: Nanotubos de TiO_2 generados electroquímicamente sobre Ti. Foto de la izquierda: Vista de la sección transversal, obtenido por anodizado de Ti^0. Fotos (a) y (b) corresponden a las vistas superior y ampliada de los nanotubos de TiO_2 (M. Paulose, M.G.K. Mor, O.K. Varghese, K. Shankar, C.A. Grimes, Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **178** (2006) 8-15)

En las etapas de fabricación industrial en gran escala, la inhalación de TiO_2 en polvo disperso en la atmósfera ha sido objeto de estudios por sus potenciales riesgos para inducir cáncer en los pulmones. También se ha informado del potencial riesgo de estas nanopartículas sobre algas y animales, pudiendo bioacumularese y bioconcentrarse. La *National Institute for Occupational Safety and He*alth (NIOSH, www.cdc.gov.niosh) sugiere una exposición menor a 0,3 $mg \cdot m^{-3}$ para polvo ultrafino de TiO_2.

•***Plata***

Este elemento y sus sales poseen propiedades antibactericidas. Su uso se remonta a tiempos históricos, Ciro II, el Grande (550-529 aC) ordenaba hervir agua y almacenarla en recipientes de plata. Desde esa época, y aún previas, hasta la fecha, los compuestos de plata han sido empleados en tratamientos médicos y de aguas para consumo. Estos compuestos inhiben el desarrollo bacteriano, siendo esta la base de su empleo en esta dirección. Se le emplea también como catalizadores, celdas fotovoltaicas, etc. Distintos desarrollos en nanociencias se han apoyado en el desarrollo y síntesis de nanopartículas a base de plata.

•***Carbono bajo la forma de negro de carbón o de carbono***,

El negro de carbón, con un 97% de carbono elemental, de 10 hasta 250 nm de tamaño de partículas, es un material amorfo con una muy alta relación superficie-volumen. Se emplea como pigmento, como base de refuerzo de neumáticos, en tóneres de impresoras, etc.

Se obtiene de la combustión incompleta de hidrocarburos y aceites aromáticos pesados. Si bien se pueden preparar en dimensiones nanométricas, las fuerzas de Van de Waals operan generando aglomerados de dimensiones mayores (de hasta 100 μm), lo que limita su transporte en el ambiente.

•***Nanotubos de carbono,***

El término nanotubo se aplica a distintos tipos de estructuras tubulares como las que se pueden observar para TiO_2 en la Fig. 10.3 que se caracterizan por diámetros del orden del nanómetro, pero este término es empleado con mayor frecuencia en los conocidos como nanotubos de carbono.

Entre las propiedades de los nanotubos se destacan la elevadísima resistencia y sus propiedades eléctricas, las cuales dependen de la composición, dimensiones y su orientación. En general, los nanotubos de carbono, como se mencionara previamente, consisten de láminas de grafito de un átomo de espesor (grafeno), las que se pueden enrollar para formar tubos huecos. También se pueden obtener nanotubos con varias paredes por el enrollamiento de varias láminas de grafeno.

En el grafeno, cada átomo de C está unido a otros tres átomos de C, dando lugar a una red hexagonal. La orientación de los hexágonos definirá las propiedades eléctricas de los nanotubos.

En general, las propiedades de los nanotubos son funciones de su diámetro y longitud, de la existencia de vacantes o impurezas y de la forma en que se acomodan las láminas al arrollarse. Un esquema del enrollamiento se esquematiza en la Fig. 10.4. Los tipos de estructuras dependerán de la forma en que se acomodan los hexágonos de las láminas de grafito.

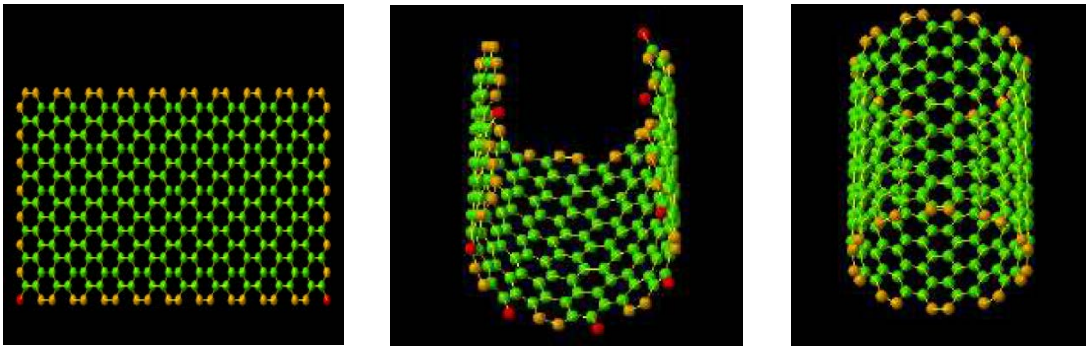


Fig. 10.4a: Enrollamiento de una lámina de grafito para formar un nanotubo de una sola pared (Fuente: http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp)

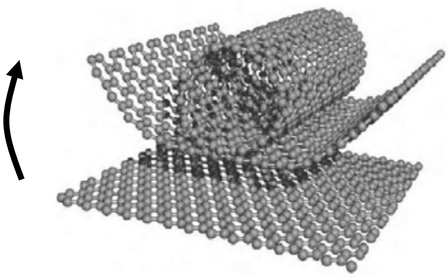


Fig. 10.4b: Secuencia del enrollamiento de una lámina de grafito para formar un nanotubo de una sola pared (Fuente: Ángel Pablo García Gutiérrez, Síntesis y caracterización de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono. Tesina, Universidad Carlos III, Madrid, 2013)

Los nanotubos, como el que se esquematizan en las Fig. 10.4a y Fig. 10.4b poseen diámetros de 0,4 a 2,5 nm, mientras que los de pared múltiple pueden ser mayores a varios cientos de nanómetros. En una muestra de 1 g de nanotubos, la superficie específica alcanza órdenes de 10 m^2, con la mayor parte de los átomos en la superficie expuesta del tubo.

El estudio de los nanotubos son de interés en el campo del almacenamiento y conversión de energía, en las baterías/pilas de ión litio, fotocélulas para aprovechamiento de la energía solar, etc.

En general los nanotubos de carbono presentan, principalmente, las siguientes propiedades: **(a)** su resistencia física y flexibilidad son elevadas. Tienen módulo de Young superiores a las 150 GPa, siendo unas 200 veces más resistentes que el acero, **(b)** una densidad de 2,6 $g{\cdot}cm^{-3}$, que es una tercera parte de la del acero, **(c)** pueden actuar como conductores o semiconductores dependiendo de la manera en que se produzca el enrollamiento. Cuando los átomos de C se alinean a lo largo de la longitud del tubo, son buenos conductores, si la alineación es en espiral actúan como semiconductores, **(d)** alta conductividad térmica, (e) alta capacidad de almacenamiento para sustancias químicas en los huecos del cilindro.

La funcionalización de nanopartículas, como los nanotubos de carbón, genera posibilidades de estudiar diferente tipos de transformaciones, con aplicaciones a la química ambiental, química medicinal, química farmacéutica, tecnología, desarrollar equipos para uso en electrónica, mecánica, etc.

•Hierro cero valente

El uso de nanopartículas Fe^0 para el tratamiento de remediación de aguas se ha convertido en una herramienta valiosa en el campo de las tecnologías emergentes. En este material se conjugan su eficiencia redox en la remoción de contaminantes y a la rentabilidad en el proceso de producción.

Las partículas pueden obtenerse por molienda, reducción química, métodos electroquímicos, ultrasonido, etc. Desde el punto de vista práctico, las nanopartículas de Fe^0 son una herramienta afectiva y versátil para la remediación en gran escala de los suelos y de aguas, especialmente aguas subterráneas.

Para reducir los potenciales efectos tóxicos sobre el ambiente, la interfase puede ser modificada para incrementar su estabilidad y reducir el proceso de agregación así como su toxicidad.

La preparación de nanopartículas de Fe^0 es posible trabajando con tetrahidroborato de sodio ($NaBH_4$) como agente reductor para reducir las sales de Fe^{+3} según la reacción

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + 3BH_4^- + 3H_2O \rightarrow Fe^0(s) + 3B(OH)_3 + \frac{21}{2}H_2(g)$$

Este tipo de método es sencillo de realizar en el laboratorio, aunque se emplean agentes reductores tóxicos. Su aplicación conduce a partículas de dimensiones entre 1 y 100 nm y de una superficie específica de unos 30 $m^2{\cdot}g^{-1}$. El empleo de ultrasonido, puede conducir a la formación de nanopartículas más pequeñas de unos 10 nm y una superficie especifica entre 30-40 $m^2{\cdot}g^{-1}$.

La adición de pequeñas cantidades de Pd muestra una importante mejora en las propiedades de remediación de las nanopartículas de Fe^0 en los procesos de remediación de aguas.

La modificación de las propiedades superficiales puede favorecer un incremento en la dispersión de estas nanopartículas en medios acuosos así como la de aumentar la movilidad en medios porosos. El empleo de polímeros naturales, biopolímeros o agentes tensoactivos

produce cambios en la carga superficial de las nanopartículas disminuyendo la agregación. La aplicación de biopolímeros como almidón o carboximetilcelulosa ha demostrado ser particularmente exitoso y amigable con el ambiente.

Una nanopartícula de Fe^0 consta de un núcleo de ese metal y un film delgado de óxidos Fe(II)/Fe(III) que resulta de la oxidación del metal. En condiciones propias del ambiente, las nanopartículas de Fe^0 son bastante reactivas y actúa como un donor de electrones, siendo esta la base de su potencial versatilidad en procesos de remediación.

Las nanopartículas de Fe^0 han sido ampliamente aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos, en general solventes organoclorados, plaguicidas clorados, bifenilos policlorados, colorantes orgánicos, etc, la mayoría detectados en suelos y aguas subterráneas.

En los procesos de tratamientos de aguas o suelos, por ejemplo, el Fe^0 se oxida frente a un compuesto organoclorado, en un proceso redox del tipo

$$RCl + Fe^0 + H^+ \rightarrow RH + Fe^{2+} + Cl^-$$

Las partículas de Fe^0 son capaces de reaccionar con el O_2 disuelto y otros compuestos ricos en oxígeno, por lo que pueden tener ciertos niveles de toxicidad sobre los microorganismos. Los estudios de toxicidad sugieren que la generación de Fe^{+2} y de especies reactivas de oxígeno constituyen mecanismos eficientes en la citotoxicidad de las nanopartículas de Fe^0 (X. Chen, D. Ji, X. Wang & L. Zang, Review on Nano zerovalent Iron (nZVI): From Modification to Environmental Applications, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science **51** (2017) 012004).

Las nanopartículas se inyectan en pequeñas cantidades en los cursos de aguas subterráneas a través de pozos artesianos o perforaciones *ad hoc*. Tanto por sus dimensiones nanométricas, así como por la estabilización a las que se las pueden someter, estas partículas migran a través del suelo donde se producen las reacciones redox con los contaminantes disueltos en estas aguas. Debido al carácter redox de los procesos que pueden ocurrir, estas nanopartículas pueden convertir especies tóxicas como el arsénico en formas insolubles que quedan fuertemente unidas a las rocas reduciendo su impacto ecológico al quedar limitada su migración.

Las nanopartículas de Fe^0 pueden oxidarse desde el momento de la preparación de sus suspensiones, por lo que a los fines prácticos conviene prepararlas inmediatamente antes de su aplicación.

Como las nanopartículas de Fe^0 al reaccionar con el O_2 disuelto generan especies reactivas de oxígeno los que las hace adecuadas para actuar como bactericida.

Un tema de interés ambiental está relacionado con las cianobacterias, pues a pesar del papel que estos organismos cumplieron en el proceso evolutivo, tal como se explicara en el Capitulo 2, cuando crecen descontroladamente en cursos de agua de flujo lento, lagunas o lagos bajo ciertas condiciones de eutrofización, son potencialmente un tema relevante para la salud y el riesgo ambiental. Este crecimiento se asocia tanto al tan discutido cambio climático como al aumento de nutrientes, principalmente compuestos nitrogenados y fosforados, en las aguas superficiales. Las cianobacterias producen distintos tipos de toxinas, como las microcistinas, anatoxin-a, etc que constituyen peligros potenciales cuando están presentes en

aguas de consumo, que al ser incorporadas en los organismos superiores pueden inducir efectos degenerativos en el hígado e incluso, por ejemplo, algún tipo de cáncer.

Las nanoparticulas de Fe^0 han sido estudiadas como un vía que combina varios de los procesos que pueden aplicarse para combatir el crecimiento de cianobacterias en aguas. Así, se han obtenido resultados muy eficientes para la eliminación de cianobacterias (B. Maršálek, D. Jancula, E. Maršálková, M. Mašláň, K. Šafářová, J. Tuček & R. Zbořil, *Multimodal Action and Selective Toxicity of Zerovalent Iron Nanoparticles against Cyanobacteria*. Environmental Science and Technology, **46** (2012) 2316-2323). Se ha propuesto que este proceso actúa eliminando el fosforo biodisponible, destruyendo las bacterias, inmovilizándolas y/o incorporándolas en los productos de desecho generados al abatir la biomasa.

10.4 Cinética de agregación

Tal como se describiera previamente, el empleo de nanopartículas de 40-100 nm de hierro "cero-valente" es de interés en el tratamiento *in situ* de aguas subterránea que contienen contaminantes organoclorados y arsénico. El mayor inconveniente es que al ser inyectadas en los lugares a tratar, estas nanopartículas tienden a aglomerarse.

La incorporación de nanopartículas en el ambiente requiere del conocimiento de los procesos que puede experimentar al interactuar con los constituyentes naturales o antrópicos presentes. Estos procesos determinarán el impacto ambiental de las nanopartículas.

Las nanopartículas, en aire o agua, pueden ser transportadas ya que en esos medios forman suspensiones. Sin embargo, en general, estas partículas no son todas de las mismas dimensiones, por lo que existe una distribución de tamaños y masas. Sobre estas nanopartículas, de manera similar a lo discutido en el capítulo sobre aerosoles, estarán sometidas a las fuerzas viscosas y gravitatorias, las que afectarán su flotabilidad, así como a potenciales transformaciones químicas.

Las suspensiones no son sistemas en equilibrio, pero pueden ser estables si el tamaño de las mismas no varía en el tiempo. Cuando se aglomeran, esta estabilidad se pierde. Existe una situación intermedia en la que estas suspensiones pueden considerarse como sistemas metaestables, y en consecuencia, su estabilidad queda sujeta a las perturbaciones a las que se someta el sistema.

En una aproximación grosera, la velocidad terminal de sedimentación de partículas de 100 nm es una 200 veces menor en aire que en soluciones acuosas (7×10^{-6} a 3×10^{-4} $cm\cdot h^{-1}$ respectivamente a 25°C y atm). Esta proporción se mantiene el caso de partículas de 10 nm, pero la velocidad de sedimentación se recuse en un factor 100 en cada sistema.

Si la nanopartículas experimenta interacciones químicas con las sustancias presentes en el ambiente, pueden existir cambios en sus dimensiones, alterando la cinética de sedimentación. Un incremento en su tamaño reduce su flotabilidad. Otro factor importante es la dispersión de nanopartículas cargadas, en cuyo caso, las fuerzas de repulsión pueden competir con mayor

relevancia de las van der Waals en los procesos de aglomeración. En el caso de soluciones acuosas, pueden surgir fenómenos de hidratación que deben considerarse en el análisis de estos procesos.

En general, la efectos netos que actúan sobre las nanopartículas puede considerar las suma de las descritas previamente. Los efectos asociados con la solvatación difieren de las fuerzas culómbicas o de van der Waals en que estas pueden tratarse de a pares, mientras que en los procesos de hidratación existe una interacción neta de la partícula con varias moléculas de agua. Si la energía libre de hidratación ΔG es negativa, entonces las nanopartículas tienden a dispersarse espontáneamente en el medio acuoso.

Desde el punto de vista microscópico, la dispersión se verá favorecida si la interacción entre dos nanopartículas es menor que la afinidad de estas con las moléculas de agua. Por otro lado, no será factible esta dispersión cuando esta interacción agua-nanopartículas sea menor que la existente entre las moléculas de agua, pero si este sistema se coloca en contacto con un medio no polar o de baja polaridad, la partícula se incorporará con mayores chances en este tipo de solvente.

Cuando la afinidad de la partícula por el agua o las moléculas orgánicas sea baja, la agregación será el proceso más probable. La agregación puede conducir a nanoagregados de distinto tamaño. Este proceso sigue una cinética bimolecular básicamente controlada por difusión.

En el caso de considerar la cinética de agregación, pueden plantearse distintas situaciones. En el caso de un proceso bimolecular que involucra dos nanopartículas A + B que se asocian mediante un proceso difusional en un medio de viscosidad η se puede analizar tal como se esquematiza en la Fig. 10.5,

$$A + B \rightarrow AB$$

En este análisis, las partículas se consideran esféricas de radios r_A y r_B, con máxima distancia de acercamiento R dado por la suma de estos radios, cuyos coeficientes de difusión son D_A y D_B. Con estas consideraciones, el problema se tratará en coordenadas esféricas.

Sea J(B→A) es el flujo difusional de B hacia A a través de una esfera de radio r. Entonces $J(A \rightarrow B) = -4\pi \cdot r^2 D_{AB} \dfrac{d\tilde{n}_B}{dr}$.

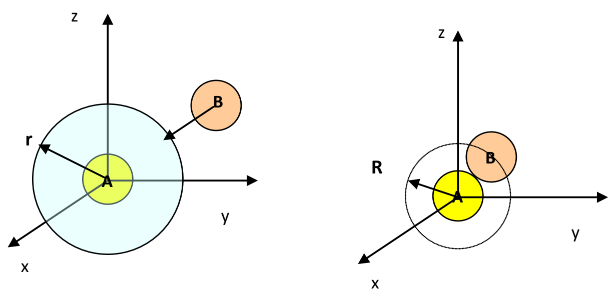


Fig. 10.5: Descripción del proceso de difusión de B hacia A

El término J(A→B) representará la frecuencia de colisión de B con A, cuando $r=R=r_A+r_B$ (Ec. 10.1) y $D_{AB}=D_A+D_B$ el coeficiente difusional efectivo, ya que ambas moléculas están en movimiento relativo entre ellas y $\tilde{n}_B$ la concentración en partículas por unidad de volumen,

$$J(A \to B) = \frac{d\tilde{n}_B}{dt} = -4\pi \cdot r^2 D_{AB} \frac{d\tilde{n}_B}{dr} \qquad \text{Ec. 10.1}$$

Reordenando la Ec. 10.1, se obtiene $J(A \to B)\frac{dr}{r^2} = -4\pi \cdot D_{AB} \cdot d\tilde{n}_B$. Cuando r→∞, la concentración de la partícula B corresponderá a la analítica, $\tilde{n}_B^0$. Se admitirá que el proceso de agregación tiene lugar no bien B se encuentra con A a la distancia $R=r_A+r_B$, donde la concentración de partículas de B debe ser nula.

Integrando, $J(A \to B)\int_{\infty}^{r} \frac{dr}{r^2} = -4\pi \cdot D_{AB} \cdot \int_{N_B^0}^{N_B(r)} d\tilde{n}_B$, se obtiene

$$J(A \to B) = 4\pi \cdot D_{AB} \cdot R \cdot \tilde{n}_B^0 .$$

La velocidad v del proceso bimolecular de agregación se obtiene multiplicando J(A→B) por la concentración analítica $\tilde{n}_A^0$ de la partícula A. Luego, $\mathrm{v} = 4\pi \cdot D_{AB} \cdot R \cdot \tilde{n}_A^0 \tilde{n}_B^0 = k_D \cdot \tilde{n}_A^0 \tilde{n}_B^0$, donde k_D es la constante de velocidad para este proceso controlado por difusión. Por lo tanto,

$$k_D = 4\pi \cdot (D_A + D_B) \cdot (r_A + r_B) \qquad \text{Ec.10.2}$$

En la Ec. 10.2 se puede introducir la expresión de Stokes-Einstein $D_j = \frac{kT}{6\pi r_j \eta}$ para la j-ésima especie. De esta manera $k_D = 4\pi \cdot \frac{kT}{6\eta}\left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B}\right) \cdot (r_A + r_B) = \frac{2}{3}\frac{kT}{\eta}\frac{(r_A + r_B)^2}{r_A \cdot r_B}$.

Si se considera que los tamaños de las nanopartículas son del mismo orden de magnitud, es decir $r_A \approx r_B$, se obtiene la ecuación que se emplea para estimar en un solvente dado la constante de velocidad en el límite controlado por difusión (Ec. 10.3),

$$k_D/\text{partículas cm}^{-3}\ \text{s}^{-1} = \frac{8}{3}\frac{kT}{\eta} \qquad \text{Ec. 10.3}$$

Para deducir la Ec. 10.3 se supuso que la agregación tiene lugar no bien A se encuentra con B. Sin embargo, siempre hay un factor de probabilidad p(R) de que este proceso ocurra a la distancia R. Esta situación se puede corregir como se procede en la teoría de colisiones. Por lo tanto, la Ec. 10.3 toma la forma

$$k_D/\text{partículas cm}^{-3}\ \text{s}^{-1} = \frac{8}{3} p(R) \frac{kT}{\eta} \qquad \text{Ec. 10.4}$$

En el caso que las partículas no sean del mismo tamaño, debido a que las partículas agregadas AB pueden encontrarse con otra de A o de B. En ese caso, no pueden considerarse de tamaños similares. Por lo tanto, el cociente $\frac{(r_A + r_B)^2}{r_A \cdot r_B}$ debe expresarse como

$\frac{\left(r_A^2 + 2r_A r_B + r_B^2\right)}{r_A \cdot r_B} = 2 + \frac{r_B}{r_A} + \frac{r_A}{r_B}$. De esta manera, una expresión más adecuada para describir estos procesos de aglomeración es la indicada en la Ec. 10.5,

$$k_D/\,\text{partículas cm}^{-3}\,\text{s}^{-1} = \frac{8}{3}\frac{kT}{\eta}\left(2 + \frac{r_B}{r_A} + \frac{r_A}{r_B}\right) \qquad \text{Ec. 10.5}$$

A medida que los aglomerados crecen en su tamaño, las chances de que estos permanezcan en suspensión decrece.

10.5 Nanotecnología, nanopartículas y aspectos ambientales

Las nanopartículas naturales, bajo la forma de aerosoles como se discutiera en el capítulo 4, constituyen un 90% de las emitidas al ambiente. El 10% restante ha sido el resultado de los nanomateriales sintetizado o descubiertos en el laboratorio y que también se incorporan al ambiente (D.A. Taylor, *Dust in the wind*. Environmental Health Perspective **110** (2002) A80–A87). Muchos de estos nanomateriales son subproductos de procesos industriales, otras corresponden a nanopartículas diseñadas específicamente para cumplir con funciones predeterminadas, tal como los fullerenos C_{60} o los nanotubos de carbono empleados en celdas de combustibles.

Desde el punto de vista comercial en volúmenes muy importantes, se comercializan cuatro grandes categorías de nanomateriales, (a) óxidos metálicos que incluyen a los óxidos de zinc, hierro, cerio y circonio entre otros, (b) agentes químicos de pulido de obleas de semiconductores (c) revestimientos resistentes al rayado de vidrio (d) cosméticos y protectores solares entre los más frecuentes.

De manera similar a la cabeza de dos rostros de Jano, la nanotecnología y las nanopartículas despliegan un papel relevante en el desarrollo moderno pero a la vez se hace necesario considerar su impacto en el ambiente, donde las nanopartículas suelen considerarse contaminantes emergentes. La nanotecnología abarca una amplia gama de procesos para producir materiales a partir de la manipulación de átomos, con el fin de diseñar estructuras estables con fines específicos.

La nanotecnología trata con sistemas que se hallan en el límite entre las leyes de la mecánica cuántica aplicadas sea a partículas individuales o grupos de átomos y moléculas y las que describen los fenómenos macroscópicos.

El agregado de nanopartículas de dimensiones menores a 100 nm a líquidos modifican sus propiedades fisicoquímicas, tales como la conductividad térmica, viscosidad, capacidad calorífica, capacidad calorífica, etc. En la literatura, a este tipo de suspensiones, que contienen menos del 9% de nanopartículas en volumen por ciento, se las conoce actualmente bajo el término *"nanofluidos"*. Este tipo de suspensiones, comparados con los líquidos convencionales, son muy eficientes en la velocidad de transferencia de calor. Esta característica los vuelve potencialmente aplicables para reducir equipos de refrigeración en la industria como los empleados en los radiadores y sistema de lubricación en la industria automotriz (V. S. Korada &

N. H. B. Hamid,Ed. Engineering Applications of Nanotechnology. From Energy to Drug Delivery, Springer, 2017). Las suspensiones son muy eficientes para que actúen como portadores de medicamentos citotóxicos al interior de las células de cáncer protegiendo a su vez al tejido sano y disminuyendo los efectos colaterales típicos de los tratamientos convencionales de esta enfermedad. También pueden diseñarse nanopartículas para ser empleadas en la industria de alimentos como portadores de agentes bioactivos.

La aplicación de *"nanoarcillas*" sobre superficies de materiales, mejoran su resistencia, dureza, resistencia al calor y retardan la propagación de llamas.

Un grupo de interés en biología y medicina son los denominados puntos cuánticos (*nanodots*) empleados en diagnostico y terapias médicas (Lynn Goldman and Christine Coussens, Ed., Implications of Nanotechnology for Environmental Health Research, National Academy of Sciences, 2005).

Las herramientas de la nanotecnología se emplean en la remediación de la contaminación atmosférica recurriendo a nanocatalizadores capaces de convertir sustancias dañinas en otras inocuas a través de reacciones químicas. Por ejemplo, el empleo de nanofibras de MnO permite eliminar compuestos orgánicos volátiles de chimeneas industriales.

En este contexto, se han desarrollado nanosensores con el fin de detectar microbios, contaminantes tóxicos en cantidades muy pequeñas en aire. También se ha avanzado en el empleo de membranas nano estructuradas selectivas para separar CO_2 de los gases de escape de chimeneas o caños de escape, así como usar nanotubos de carbono para capturar, de manera muy eficiente, gases de efecto invernadero.

La descarga de nanopartículas de origen antrópico ocurre tanto hacia la atmósfera como hacia las aguas residuales de origen doméstico. En el caso de aguas, pueden incluirse insumos médicos como cosméticos.

En la Fig. 10.6 se describen esquemáticamente las aplicaciones potenciales de la nanotecnología y los nanomateriales que resumen varias de las descripciones realizadas en las secciones previas.

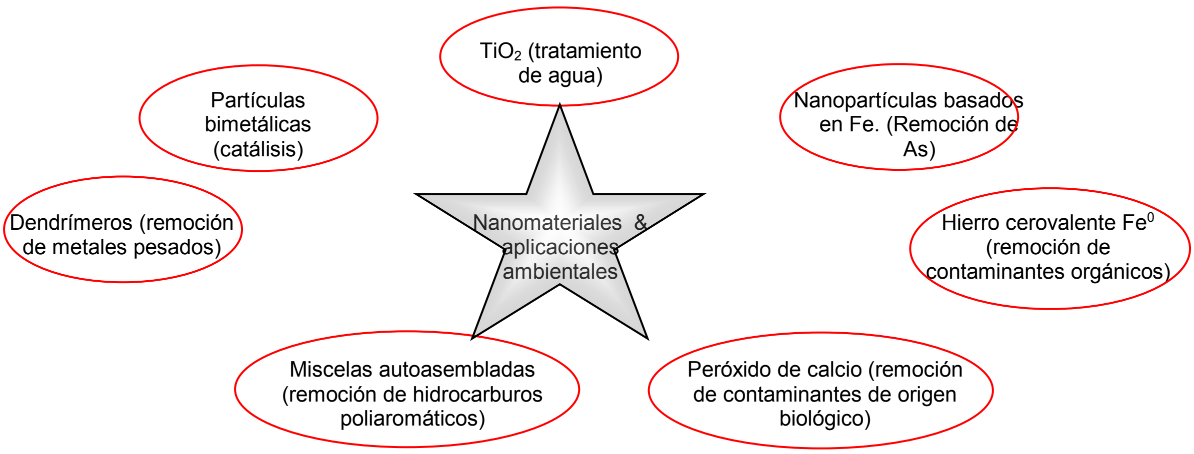


Fig.10.6: Ejemplos de nanomateriales y sus potenciales aplicaciones medioambientales. (Adaptado de K. Sridharan, Emerging Trends of Nanotechnology in Environment and Sustainability, A Review-Based Approach, Springer, 2018)

Como se describiera en las secciones anteriores, la superficie juega un papel relevante en las propiedades de las nanopartículas y sus interacciones fisicoquímicas con otras sustancias.

La nanotecnología se está aplicando a desarrollar procedimientos para la remediación de agua subterránea *in situ* con el empleo de Fe^0 y catalizadores capaces de degradar contaminantes, del agua potable con el empleo de fotocatalizadores, aire con el uso de membranas fabricadas con nanomateriales, celdas de combustibles como fuentes de energías alternativas, etc.

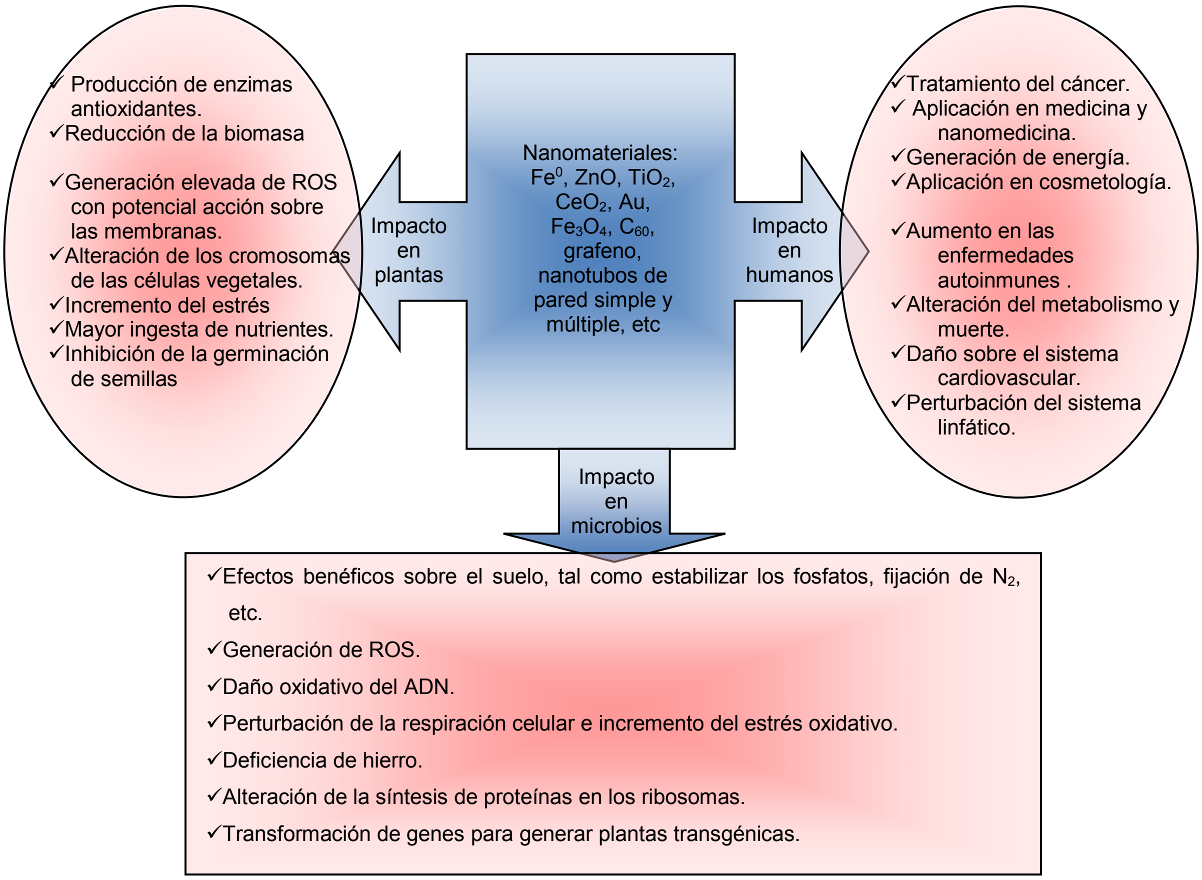


Fig. 10.7: Algunos efectos benéficos y dañinos de los nanomateriales en plantas, humanos y bacterias (Adaptado de K. Sridharan, Emerging Trends of Nanotechnology in Environment and Sustainability, A Review-Based Approach, Springer, 2018)

Los nanomateriales, como el TiO_2, son capaces de generar especies reactivas de oxígeno (ROS, como $HO^{\bullet}$, $H_2O^{\bullet -}$, etc) que pueden emplearse para oxidar contaminantes, desarrollar tecnologías de base fotocatalítica para eliminar de aguas o aire especies refractarias a los tratamientos convencionales (Capítulo 8), inactivar microorganismos que puedan producir daños a la salud, etc. Se conoce que las nanopartículas de TiO_2 en las hojas de *Arabidopsis Thaliana* disminuyen el contenido de clorofila y producen cambios en la actividad de enzimas antioxidantes, influyendo en el contenido de vitamina E mediante la regulación de genes biosintéticos. Además puede intervenir en la peroxidación lipídica de la membrana, aunque en concentraciones mayores a las que existen en los suelos. La *Arabidopsis Thaliana* se

encuentra distribuida en distintas regiones de Eurasia, norte de África, pero está naturalizada en Argentina, Chile, Uruguay, EE.UU, Canadá y Australia principalmente (R. Szymańska, K. Kołodziej, I. Ślesak, P. Zimak-Piekarczyk, A. Orzechowska, M. Gabruk, A. Żądło, I. Habina, W. Knap, K. Burda & J. Kruk, Titanium dioxide nanoparticles (100-1000 mg/l) can affect vitamin E response in Arabidopsis thaliana, Environmental Pollution **213** (2016) 957-965).

El empleo de tecnologías con bajo consumo de energía es también uno objetivo central en los desarrollos actuales en nanotecnologías. Por ejemplo, sintetizar nanopartículas, como las de oro para fines biomédicos, empleando ultrasonidos de potencia inferiores a los 25 W con bajo consumo de energía.

El impacto sobre la biota debido a la posible ingestión de las nanopartículas por los organismos vivos debe medirse cuidadosamente y requiere de estudios en cada caso particular.

La capacidad de las partículas de ingresar en células son las que se buscan como beneficiosas en prácticas médicas modernas para el tratamiento localizado del cáncer. La Fig. 10.8 se esquematizan las etapas deseables en un tratamiento localizado de cáncer con nanopartículas.

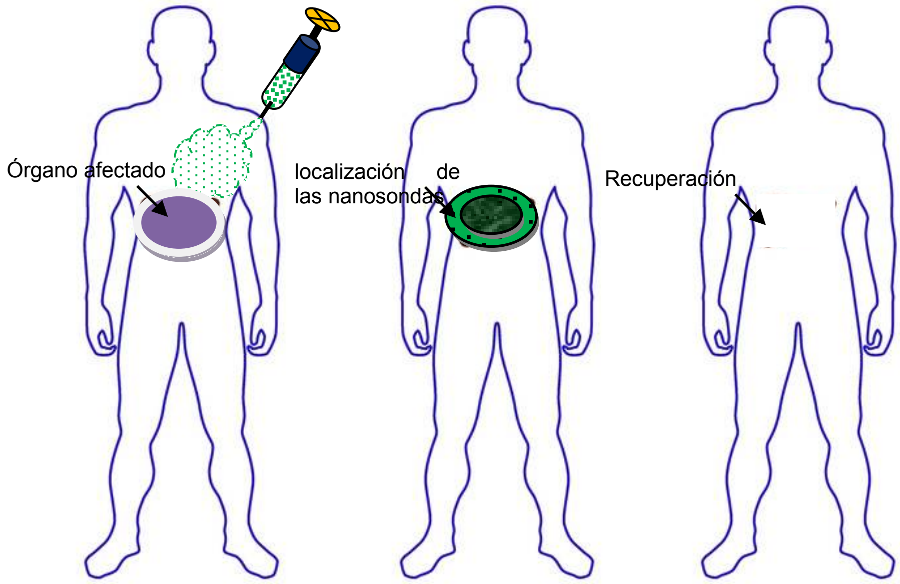


Fig. 10.8: Tratamiento localizado de cáncer mediante terapias de base nanotecnológica: Incorporación de las nanopartículas, seguido de su localización en el área afectada y destrucción de la células cancerígenas con recuperación del tejido afectado.

Sin embargo, la capacidad de los nanomateriales para formar especies reactivas de oxígeno (ROS), pueden tener efectos tóxicos cuando son liberadas al ambiente. Además pueden existir otros efectos que no solo pueden ser atribuidos a las ROS.

Es muy relevante por lo tanto, considerar también que los nanomateriales traen aparejados riesgos sobre los sistemas vivos (humanos, plantas y microorganismos), como se describe en la Fig. 10.7. Por lo que su utilización y desarrollo tecnológico genera controversias en el ámbito

científico académico y diversos puntos de vista de los aspectos éticos asociados a este nuevo campo de la Ciencia y la Tecnología.

Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos constituyen un tipo de nanomaterial que contienen entre unos 1000 a 10000 átomos que presentan fluorescencia prolongada, razón por la cual se han aplicado tanto en la industria de la electrónica como en los procesamientos de imágenes en biomedicina. Por sus propiedades fluorescentes, se pueden combinar con unidades bioactivas para aplicarlas, basándose en las propiedades fisicoquímicas individuales de los puntos cuánticos, sobre estructuras celulares para marcar células neoplásicas, ADN, membranas entre otras características. El potencial tóxico de estos puntos cuánticos, dependen de distintos factores como su tamaño, carga, concentración, tipo de recubrimiento externo, estabilidad fotoquímica, etc. Sin embargo, al tener una importante dependencia del tipo de material que constituyen los puntos cuánticos, no es posible definir una regla general, por lo que cada sistema debe ser estudiado en forma particular.

10.6 Principio de funcionamiento de las microscopias de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM)

La observación a nivel del nanómetro es posible mediante el apoyo del microscopio de efecto túnel desarrollada experimentalmente por G. Binning y H. Rohrer en 1981. Se sustenta en un fenómeno mecánico cuántico propuesto por George Gamow en 1928. para explicar el decaimiento alfa de los radionúclidos.

Desde el punto de vista clásico, una partícula confinada en una región no puede escapar de ella a menos que se le entregue una energía suficiente para remontar la barrera de confinamiento y desplazarse a una nueva región. Pero en las dimensiones donde valen las leyes de la mecánica cuántica, una partícula puede avanzar de una región a otra sin pérdida de energía atravesando una barrera de potencial. A este proceso se le llama efecto túnel. Cuanto más ancha sea el "espesor" esta barrera menor será la probabilidad de observar este efecto (Donald D. Fitts, Principles of Quantum Mechanics as Applied to Chemistry and Chemical Physics, Cambridge University Press, 1999). Además de la emisión espontánea de partículas alfa, se observan este efecto en la transferencia de electrones en las reacciones redox, en procesos de transferencia de protones, en reacciones de electrodo, etc.

Posteriormente, Binning, Quate y Gerber desarrollaron el microscopio de fuerza atómica (*AFM*), que se basa en medir las fuerzas entre una superficie y un sensor.

El desarrollo de estas técnicas son las herramientas que han permitido abrir nuevas áreas en el campo de la ciencia y de la tecnología trasladando la investigación de superficies a niveles atómicos y moleculares.

Todas estas técnicas se basan en el barrido controlado de una superficie en ancho y profundidad.

El dispositivo sensor en el microscopio de efecto túnel consta básicamente de una punta que termina en un átomo tal como se esquematiza en la Fig. 10.9.

La señal a consecuencia de la existencia del efecto túnel, en el cual existe una probabilidad determinada de hallar electrones de la banda de conducción de una superficie metálica fuera de los límites de potenciales clásicos. No es necesario el contacto de la punta con la superficie

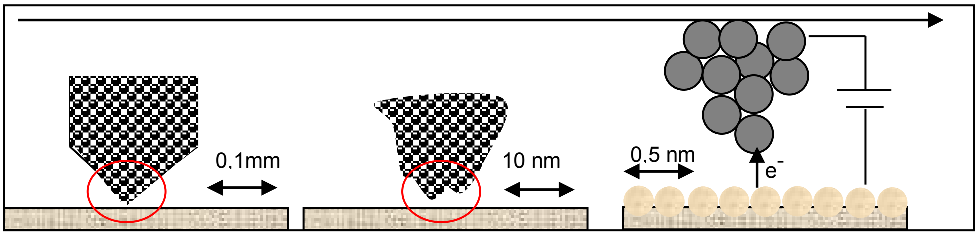


Fig. 10.9: Aumento cualitativo de la punta del puntero en el microscopio de efecto túnel visto desde unos 0,1 mm hasta dimensiones de un átomo. La placa inferior debe ser metálica y se debe cerrar un circuito entre la punta y la superficie cuando el electrón experimenta efecto túnel.

En general, la probabilidad de transmisión túnel desde la superficie hacia la punta decae en forma exponencial con la distancia de separación entre la punta y la superficie. Esto determina que la corriente túnel sea muy sensible a esta separación.

El estudio de la superficie puede desarrollarse trabajando en dos modos posibles:

- ✓A altura constante (monitoreando la corriente a medida que la punta se desplaza sobre la superficie)
- ✓A corriente túnel constante.

La dirección de la corriente está determinada por la polaridad de la muestra. La corriente que se mide se denomina ***corriente túnel***. Un diagrama muy esquemático del dispositivo de trabajo se muestra en la siguiente Fig. 10.10,

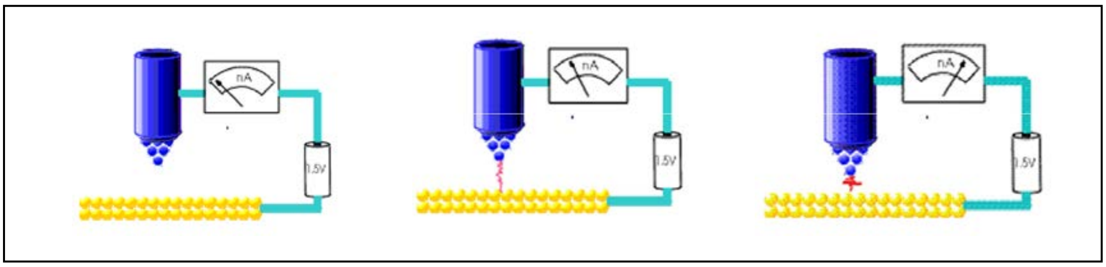


Fig. 10.10: Esquema de un microscopio de efecto túnel. Al acercarse a la superficie se genera una corriente que se detecta en el sensor. De izquierda a derecha, la intensidad de la corriente crece a medida que la punta se acerca a la superficie.

La posición de la punta con respecto a la superficie se controla digitalmente hasta distancias del orden de 0,1 Å, para lo cual esta punta o la superficie deben poder desplazarse de manera controlada. Además, la posición debe ser aguda, y en términos ideales su extremo debe ser un

átomo para garantizar la máxima aproximación a la superficie. Por este motivo, estos equipos requieren estar aislados de vibraciones espurias.

La corriente fluirá desde la superficie metálica y la punta dependiendo si el potencial de la primera es más negativo que el de la segunda. Cuando se aplica un potencial V_T entre la punta y la muestra, la intensidad de la corriente túnel $\boldsymbol{I_T}$ dependerá de la distancia de separación $\boldsymbol{d}$ entre ellas (Ec. 10.6).

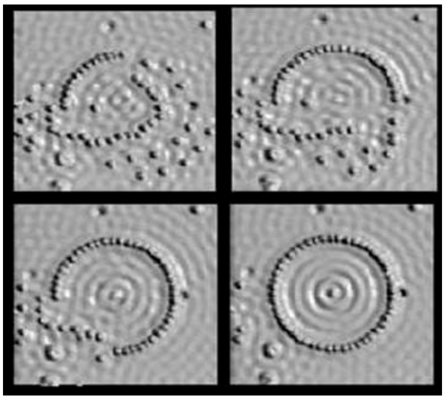
$$I_T \propto \frac{V_T}{d}\exp\left(-\beta \cdot d \cdot \sqrt{\Phi}\right) \qquad \text{Ec. 10.6}$$

En esta ecuación, Φ constituye una magnitud relacionada con la función trabajo en cada punto de la superficie, y se le denomina ***barrera local de potencial*** de carácter local.

Las puntas, en general se pueden preparan a partir de alambres de de Au, Pt, Pt/Ir o Rh/Ir por vía electroquímica o vía mecánica (S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis. VCH Publisers Inc.: Weinheim 1996). Los valores de V_T típicamente varían entre 0,001 y 5 V mientras que los valores de I_T se fijan entre 0,05 y 40 nA. En la operación del STM, las dos variables relevantes son V_T e I_T. La proporcionalidad que cierra la igualdad en la Ec. 10.6 depende de la densidad de estados electrónicos en el sistema punta-muestra.

Este tipo de microscopías no puede aplicarse a materiales aislantes y a muestras biológicas.

En la Fig. 10.11 se muestra el resultado de la manipulación de átomos sobre una superficie metálica.



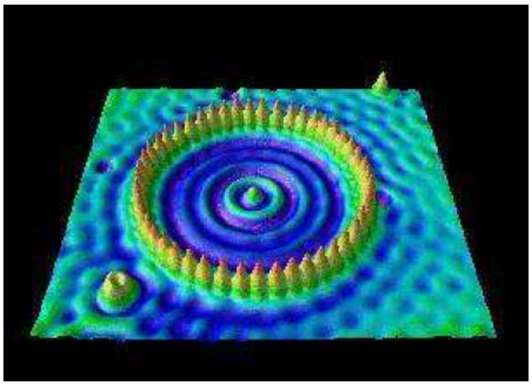
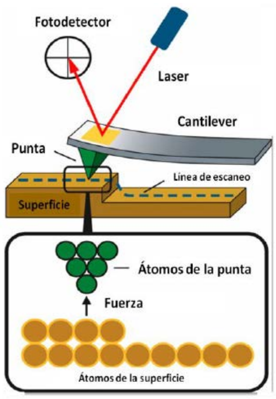


Fig. 10.11: Átomos de hierro adsorbidos sobre una superficie (111) de cobre formando un símil a un corral de 14,3 nm de diámetro. La temperatura de trabajo es de 4 K. La imagen muestra el contorno de la densidad local de estados electrónicos y no figuras de átomos. La imagen izquierda muestra átomo por átomo la construcción del corral sobre la superficie. Los colores no tienen significado especial. Los anillos concéntricos son ondas estacionarias debido a la dispersión de los electrones de la superficie que rodean al adatom de Fe. (Fuente: **(a)** M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface*, Science,**262** (1993) 219-220 **(b)** STM Gallery, from the IBM Almaden Research Center Visualization Lab. Home Page: http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/gallery.html).

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una herramienta adecuada para el estudio de muestras biológicas. La AFM mide la fuerza de van der Waals entre un sensor y la superficie, la que puede ser de carácter repulsivo (contacto directo) o atractivo (no deben entrar en

contacto). En este sentido, difiere del STM en que este tipo de instrumento emplea la corriente túnel como señal para monitorear la superficie. Al no estar restringida a superficies conductoras, el campo de aplicación es independiente de la naturaleza del sustrato, sea inorgánico, orgánico o biológico. En el caso de las muestras de origen biológico, se pueden estudiar estructuras en un entorno semejante al que se encuentran naturalmente (medio acuoso), en lugar de sufrir un proceso de metalización como es común en las microscopías electrónicas.

Mediante una punta fina montada sobre un *cantilever*, *cantiléver* o fleje, que a modo de voladizo, se proyecta fuera del elemento que le sostiene, se pueden medir fuerzas comprendidas entre 10^{-13} a 10^{-6} N (1 N=1kg·cm·s^{-2}). En estas determinaciones se miden las deflexiones del cantiléver que abarcan, como las de van der Waals, capilares, electrostáticas o de fricción (Ma. A. Daza Millone, Monocapas Autoensambladas de Alcanotioles y **α,ω-**alcanoditioles sobre Oro: Adsorción no específica de Moléculas Bioactivas, Biomoléculas y Vesículas, Tesis, UNLP, 2011). El conocimiento de la fuerza se sustenta en la ley de Hooke, F=-k·x, donde la constante de recuperación de esta ley depende del tipo de material con la que se construye el fleje. El movimiento del cantiléver se registra ópticamente, reflejando un haz de luz láser. En la Fig. 10.12 se esquematiza el sistema de medida y el comportamiento de la fuerza resultante de la interacción atractiva-repulsiva con la superficie.



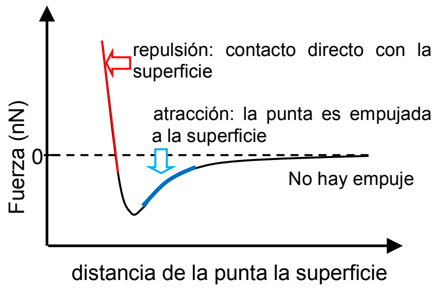


Fig. 10.12: A la izquierda, se esquematiza el sistema de media. A la derecha, la respuesta de la medida de la flexión del cantiléver como función de la distancia de la punta a la superficie (fuente: www.uco.es/~iq2sagrl/TranspTema9.pdf)

Por razones de diseño y de construcción, en el AFM la muestra se coloca sobre un soporte que se desplaza en relación a la punta, que se mantiene fija. Las fuerzas se registran a través de la deflexión del cantiléver mediante deflexión óptica, tal como se esquematiza en la Fig. 10.12. El cantiléver se desplaza hacia la superficie cuando la fuerza es atractiva, y en sentido contrario cuando la interacción es repulsiva. El resultado permite obtener un diagrama de fuerza-distancia como se aprecia a la derecha de la Fig. 10.8

Esta microscopía constituyó un gran avance para la observación de muestras de origen biológico, y así estudiar estructuras en medio acuoso.

La técnica AFM ha sido aplicada a distintos tipos de sistemas. Por ejemplo, la interacción de bacterias con superficies para analizar los procesos de colonización bacteriana sobre

materiales de implantes es área de interés para las ciencias biológicas y médicas. En este sentido, se han alcanzado notables avances para mejorar las propiedades de superficies para implantes óseos con el fin de reducir el rechazo del cuerpo a la presencia de materiales extraños, facilitar su integración con el hueso, así como evitar la adhesión de bacterias formando biopelículas y la movilidad del microorganismo sobre estas superficie. Desde el punto de vista biomédico, este tipo de estudio permite la erradicación de las biopelículas en su etapa inicial de formación para optimizar la acción de los antibióticos y mejorar la calidad de vida de los pacientes implantados.

Una de las causas más frecuentes de las fallas de los implantes está relacionada con la formación de biopelículas (o biofilms) y la infección con la que estos procesos están asociados.

La utilización de microscopía de fuerzas atómicas permite evaluar la topografía y rugosidad de los sustratos fabricados así como los procesos biológicos que ocurren en la interfase sustrato/fluido, en especial la distribución espacial de bacterias, rugosidad de membrana celular y división celular, entre otros procesos.

La preparación de nanomateriales que presentan patrones superficiales de dimensiones características similares, mayores y menores que las de las bacterias y con distintas topografías y orientaciones con diferentes propiedades químicas (inertes, biocompatibles y bactericidas) es de interés para la comprensión del papel de interacción bacteria-superficie en ese proceso. El estudio de superficies diseñadas a nivel nanoscópicos expuestas a cultivos de *Pseudomonas* fluorescens permite obtener información sobre las etapas iniciales del proceso de organización de estas bacterias sobre distintos materiales estructurados de naturaleza inerte como el oro, biocidas como el cobre y otros de naturaleza biocompatibles. Estos microorganismos constituyen modelos adecuados para el estudio de su movilidad organizada sobre las superficies solidas. La estructura de los agregados microbianos están fuertemente asociadas con la topografía de la superficie y la rugosidad, respondiendo de forma análoga a los mismos patrones topográficos como las de oro o de otras superficies inertes. Estas bacterias forman estructuras organizadas que facilitan los procesos de movilidad sobre las superficies inertes pero no se favorecen cuando el sustrato es de naturaleza tóxica como la de cobre [**(a)** C. Diaz, Adherencia y colonizacion de Pseudomonas Fluorescens sobre sustratos solidos: Influencia de la Topografia y composicion quimica de la superficie. Tesis, UNLP, 2011; (b) C. Dıaz, R. C. Salvarezza, M. A. Fernandez Lorenzo de Mele, & P. L. Schilardi, Organization of Pseudomonas fluorescens on Chemically Different Nano/Microstructured Surfaces ACS Applied Materials & Interfaces, **2** (2010) 2530-2539].

Bibliografía general

Bibliografía básica de referencia o relacionada

- ✓ S.E. Manahan *"Introducción a la Química Ambiental"*. Ed: Reverté. México. (2007),
- ✓ J. E. Figueruelo Alejano y Martin Marino Davila, *"Quimica Fisica del Ambiente y de los Procesos Medioambientales"*, Editorial Reverté (2004)
- ✓ V. Espert Alemany y P. Lopez Jimenez, *"Dispersión de Contaminantes en la Atmósfera"*, Universidad Politécnica de Valencia. Servicio De Publicación, Alfaomega (2000)
- ✓ M. Warner, *"Contaminación del aire. Origen y control"*, Editorial Limusa (2008)
- ✓ R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend & D. M. Imboden, *"Environmental Organic Chemistry"*, 2a Edición, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey (2003)
- ✓ F. Rosario-Ortiz, Editor, *"Advances in the Physicochemical Characterization of Dissolved Organic Matter: Impact on Natural and Engineered Systems"*, ACS Symposium Series **1160,** ACS Division of Environmental Chemistry, Inc (2014)
- ✓ R. M. Harrison, R. E. Hester, *"Chemical alternatives assessments"*, Royal Society of Chemistry (2013)
- ✓ F. M. Dunnivant, E. Anders, *"A Basic Introduction to Pollutant Fate and Transport. An Integrated Approach with Chemistry, Modeling, Risk Assessment and Environmental Legislation"*, John Wiley & Sons, Inc. (2006)
- ✓ J. Tölgyessy (Editor), *"Chemistry and Biology of Water, Air and Soil. Environmental Aspects"*, Elsevier (1993)
- ✓ J. G. Ibañez, M. Hernandez Esparza, C. Doria Serrano, A. Fregoso Infante, M. Mohan Singh, *"Environmental Chemistry. Fundamentals"*, Springer (2007)
- ✓ T.D. Jickells, P.S. Liss and B. Reid, J.E. Andrews, P. Brimblecombe, *"An Introduction to Environmental Chemistry"*, 2a Edición, Blackwell Science Ltd (2004)
- ✓ R.E. Hester and R.M. Harrison, Editores, *"Chemicals in the Environment, Assessing and Managing Risk, Issues in Environmental Science and Technology"*, **22**, The Royal Society of Chemistry (2006)
- ✓ W. Hinds, *"Aerosol Technology, Properties, Behaviour and Measurements of Airborne Particles"*, 2da Edición, John Wiley (1999)
- ✓ D. W. Connell*, "Basic Concepts of Environmental Chemistry"*, 2da Edición, CRC Press, Taylor & Francis Group, (2005)
- ✓ Gyr and F.S. Rys, Editores, *"Diffusion and Transport of Pollutants in Atmospheric Mesoscale Flow Fields"*, Springer Science+Business Media Dordrecht (1995).
- ✓ F. Pasquil, F.B. Smith, *"Atmospheric Diffusion"*, 3ra Edición, John Wiley and Sons (1983)
- ✓ Kim H. Tan, *"Principles of Soil Chemistry"*, 3a Edition, Marcel Dekker (1998)

- ✓ Barbara J. Finlayson-Pitts and James N. Pitts, Jr., *"Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications",* Academic Press (2000)
- ✓ Kleidon y R. D. Lorenz, *"Entropy production by Earth system processes"*, Capítulo 1, A.Kleidon, and R. D. Lorenz, (Editores) *Non-equilibrium thermodynamics and the production of entropy: life, Earth, and beyond*. Springer Verlag, (2004).
- ✓ F.-L. Zhang, X.-J. Yang, X.-L. Xue, X.-Q. Tao,G-N. Lu,and Z. Dang; *"Estimation of n-Octanol/Water Partition Coefficients (log K_{OW}) of polychlorinated Biphenyls by Using Quantum Chemical Descriptors and Partial Least Squares"*, Journal of Chemistry, vol. 2013, Article ID 740548, 8 pages, (2013), http://dx.doi.org/10.1155/2013/740548.
- ✓ X.-Y. Han, Z.-Y. Wang, Z.-C. Zhai, and L.-S. Wang, *"Estimation of n-octanol/water partition coefficients (K_{OW}) of all PCB congeners by ab initio and a Cl substitution position method" QSAR and Combinatorial Science*, vol. 25 (2006) 333–341.
- ✓ Frank J. Millero, *Chemical Oceanography*, 4th Ed., CRC Press Taylor & Francis Group, 2013
- ✓ Douglas A. Segar, *Introduction to Ocean Sciences*, 3rd. Ed, 2012.
- ✓ Y. Marcus, *Ions in solution and their solvation*, John Wiley & Sons, Inc. 2015
- ✓ R. White, J'O M. Bockris & B.E. Conway, *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 33, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
- ✓ David D. J. Antia, *Desalination of Water Using ZVI (Fe^0)*, Water, **7** (2015) 3671-3831
- ✓ Gary N. I. Clark, Christopher D. Cappa, Jared D. Smith, Richard J. Saykally & Teresa Head-Gordon, *The structure of ambient water*, Molecular Physics, **108** (2010) 1415- 1433,
- ✓ Sabin Basi, *Deposits of foliar-applied herbicides: characterization and relevance for bio-efficacy as evaluated in selected weed species*, Landwirtschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Thesis, Setiembre, 2013,
- ✓ F. Dan Hess, *Surfactants and Additives*, Proceedings of the California Weed Science Society, **51** (1999) 152-176,
- ✓ R. A. Calore, M. C. Ferreira, N. E. L. Rodrigues & A. K. Otuka, *Effect of herbicides associated with adjuvants in surface tension and contact angle in leaves of Ipomoea hederifolia*, Aspects of Applied Biology, International Advances in Pesticide Application,**122** (2014) 425-429,
- ✓ Fumio Hirata, Ed., *Molecular Theory of Solvation*, Kluwer Academic Publishers, 2003,
- ✓ Pavel Jungwirth & Douglas J. Tobias, *Specific Ion Effects at the Air/Water Interface*, Chemical Reviews, **106** (2006) 1259-1281,
- ✓ S.J. Suresh, Kriti Kapoor, Sanchit Talwar & Abhishek Rastogi, *Internal structure of water around cations*, Journal of Molecular Liquids **174** (2012) 135–142,
- ✓ W. Ronald Fawcett, *Liquids, Solutions, and Interfaces- From Classical Macroscopic Descriptions to Modern Microscopic Details*, Oxford University Press, Inc. Oxford, 2004,
- ✓ Sheng Meng, Lauren F. Greenlee, Y. R. Shen3 & E. G. Wang, *Basic science of water: Challenges and current status towards a molecular picture*, Nano Research, *DOI 10.1007/s12274-015-0822-y*, (2015) 2-30.

- ✓ Elangannan Arunan, Gautam R. Desiraju, Roger A. Klein, Joanna Sadlej, Steve Scheiner, Ibon Alkorta, David C. Clary, Robert H. Crabtree, Joseph J. Dannenberg, Pavel Hobza, Henrik G. Kjaergaard, Anthony C. Legon, Benedetta Mennucci & David J. Nesbitt, *Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)*, Pure Applied Chemistry, **83**, (2011). 1637–1641,
- ✓ Poul S. Larsen, Caroline V. Madsen & Hans Ulrik Riisgård, *Effect of temperature and viscosity on swimming velocity of the copepod Acartia tonsa, brine shrimp Artemia salina and rotifer Brachionus plicatilis*, Aquatic Biology, **4** (2008) 47–54,
- ✓ Jeffrey S. Guasto, Roberto Rusconi & Roman Stocker, *Fluid Mechanics of Planktonic Microorganisms*, Annual Review of Fluid Mechanics, **44** (2012) 373–400,
- ✓ Jeff Tollefson, *The Hostile Ocean that Slowed Climate Change*, Nature, **539** (2016) 346-348,
- ✓ Ying-Lung Steve Tse, Chen Chen, Gerrick E. Lindberg, Revati Kumar & Gregory A. Voth, *Propensity of Hydrated Excess Protons and Hydroxide Anions for the Air−Water Interface*, Journal of the American Chemical Society, **137** (2015) 12610−12616,
- ✓ Oliver S. Beveridge1, Owen L. Petchey & Stuart Humphries, *Mechanisms of temperature-dependent swimming: the importance of physics, physiology and body size in determining protist swimming speed,* The Journal of Experimental Biology 213 (2010) 4223-4231,
- ✓ Mathieu Massinon & Frédéric Lebeau, *Review of physicochemical processes involved in agrochemical spray retention*, Biotechnoloy, Agronomy, Society and Environment, **17** (2013) 494-504,
- ✓ T. Kouimtzis, C. Samara, *Airborne Particulate Matter,* The Handbook of Environmental Chemistry, *Volume 4, Part D*, Springer-Verlag Berlin, 1995,
- ✓ S. Solomon, D. Qin, M. Manning, M. Marquis, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor & H.L. Miller (eds.), *Climate Change 2007 The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, (2007),
- ✓ James F. Kasting and Janet L. Siefert, *Life and the Evolution of Earth's Atmosphere*, Science, 296 (2002) 1066-1068,
- ✓ M. Kulmalaa, H. Vehkamäkia, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.-M. Kerminen, W. Birmili, P.H. McMurry, *Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations*, Aerosol Science, **35** (2004) 143 - 176,
- ✓ Mark Z. Jacobson, *Atmospheric Pollution History, Science, and Regulation*, 2da Ed. Cambridge University Press (2012),
- ✓ Timothy W. Lyons, Christopher T. Reinhard & Noah J. Planavsky, *The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere*, Nature **506** (2014) 307-315,
- ✓ Victor Fet and Lynn Margulis Editores, *Symbiogenesis: New Principle of Evolution*, de Boris Mikhaylovich Kozo-Polyansky (1924), Harvard University Press, Cambridge, 2010. Traducido del ruso por Victor Fet.

- ✓ Jacob Bear & M. Yavuz Corapcioglu, Transport Processes in Porous Media, NATO ASI Series, Springer, Vol. **202** (1989),
- ✓ Daniel Hillel, *Introduction To Environmental Soil Physics*, Elsevier, 2004,
- ✓ Dipak Sarkar & A. Haldar, *Physical and Chemical Methods in Soil Analysis, Fundamental Concepts of Analytical Chemistry and Instrumental Techniques*, New Age International (P) Ltd., Publishers, 2005,
- ✓ Garrison Sposito, *The Chemistry of Soils*, 2nd Ed, Oxford University Press, 2008,
- ✓ Garrison Sposito, The Thermodynamics of Soil Solutions, Oxford Clarendon Press, 1981,
- ✓ K Subramanya, *Engineering Hydrology*, 3ra. Ed., Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 2008,
- ✓ Kim H. Tan, *Principles of Soil Chemistry*, 3ra Ed, Marcel Dekker, Inc. 1998,
- ✓ Thomas O. Potter & Bradley R. Colman, *Handbook of Weather, Climate, and Water Atmospheric Chemistry, Hydrology, and Societal Impacts*, John Wiley & Sons, 2003,
- ✓ S.M. Lescha, D.L. Corwina & D.A. Robinson, *Apparent soil electrical conductivity mapping as an agricultural management tool in arid zone soils*, Computers and Electronics in Agriculture 46 (2005) 351–378,
- ✓ World Health Organization, *The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009*, 2010,
- ✓ James F. Pankow, *Review And Comparative Analysis Of The Theories On Partitioning Between The Gas And Aerosol Particulate Phases In The Atmosphere*, Atmospheric Environment, **21** (1987), 2275-2283,
- ✓ Terry E Bidleman, *Atmospheric processes*, Environmental Science and Technology, **22** (1988) 361-367,
- ✓ William M. Meylan & Philip H. Howard, *Estimating octanol–air partition coefficients with octanol–water partition coefficients and Henry's law constants*, Chemosphere **61** (2005) 640–644,
- ✓ Kai-Uwe Goss & René P. Schwarzenbach, *Linear Free Energy Relationships Used To Evaluate Equilibrium Partitioning of Organic Compounds*, Environmental Science & Technology, **35** (2001) 1-9
- ✓ X. Jin, Z. Fu, X. Li and J. Chen, *Development of Polyparameter Linear Free Energy Relationships Models for Octanol-Air Partition Coefficients (KOA) of Diverse Chemicals,* Environmental Science, Processes Impacts, **19** (2017) 300-306,
- ✓ Thanh H. Nguyen, Kai-Uwe Goss & And William P. Ball, *Polyparameter Linear Free Energy Relationships for Estimating the Equilibrium Partition of Organic Compounds between Water and the Natural Organic Matter in Soils and Sediments*, Environmental Science & Technology **39** (2005) 913-924,
- ✓ Tom Harner, *Measurement and Partitioning of Persistent Organic Pollutants in the Environment: Application of Octanol-Air Partition Coefficients*, Thesis, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto, 1998,

- ✓ Mahiba Shoeib & Tom Harne, *Using Measured Octanol-Air Partition Coefficients to Explain Environmental Partitioning of Organochlorine Pesticides*, Environmental Toxicology and Chemistry, **21** (2002) 984–990,
- ✓ M. A. Rodrigo, N. Oturan & M. A. Oturan, *Electrochemically Assisted Remediation of Pesticides in Soils and Water: A Review*, Chemical Review, **114** (2014) 8720–8745,
- ✓ Mehmet A. Oturan & Jean-Jacques Aaron, *Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review*, Journal Critical Reviews in Environmental Science and Technology, **44** (2014) 2577-2641,
- ✓ Verónica C. Mora, Laura Madueño, Marina Peluffo, Janina A. Rosso, María T. Del Panno & Irma S. Morelli, , Environmental Science Pollution Research, **21** (2014) 7548–7556,
- ✓ Fernando S. Garcia Einschlag, Jorge Lopez, Luciano Carlos, André M. Braun, Esther Oliveros & Alberto L. Capparelli, *Evaluation of the Efficiency of Photodegradation of Nitroaromatics Applying the UV/H_2O_2 Technique*, Environmental Science and Technology. **36** (2002) 3936-3944,
- ✓ F. Pasquill & F. B. Smith, *Atmospheric diffusion*, 3rd Ed., Ellis Norwood Ltd. 1983,
- ✓ D. Bruce Turner, Workbook of atmospheric dispersion estimates: an introduction to dispersion modeling, 2nd Ed., Lewis Publishers, CRC Press, Inc.1994,
- ✓ Carlos Antonio Cruz López, *Implementación de un modelo de dispersión atmosférica y cálculo de dosis en la liberación de efluentes radiactivos en el centro nuclear*, Tesis, Instituto Politécnico Nacional, Mexico, 2015,
- ✓ Steven R. Hanna, Gary A. Briggs & Rayford P. Hosker, Jr , *Handbook on Atmospheric Diffusion*, Office of Health and Environmental Research, Office of Energy Research U. S. Department of Energy, 1982,
- ✓ Bruno Sportisse, *Fundamentals in Air Pollution, From Processes to Modelling*, Springer, 2008,
- ✓ Sergei N. Magonov & Myung-Hwan Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996,
- ✓ Emiliano Cortés, *Construcción y propiedades de sistemas moleculares ensamblados sobre superficies lisas, nanoestructuradas y nanopartículas*, Tesis, UNLP, 2013,
- ✓ María Antonieta Daza Millone, Monocapas Autoensambladas de Alcanotioles y α,ω-alcanoditioles sobre Oro: Adsorción no específica de Moléculas Bioactivas, Biomoléculas y Vesículas, Tesis, UNLP, 2011,
- ✓ Carolina Díaz, *Adherencia y colonización de Pseudomonas Fluorescens sobre sustratos solidos; Influencia de la topografía y composición química de la superficie*, Tesis, UNLP, 2011,
- ✓ G. Binnig, C. F. Quate & Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters, **56** (1986) 930-933,

- ✓ Melissa A. Maurer-Jones, Ian L. Gunsolus, Catherine J. Murphy & Christy L. Haynes, *Toxicity of Engineered Nanoparticles in the Environment*, Analytical Chemistry, **85** (2013) 3036–3049,
- ✓ Rusul Khaleel Ibrahim, Maan Hayyan, Mohammed Abdulhakim AlSaadi, Adeeb Hayyan & Shaliza Ibrahim, *Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water*, Environmental Science and Pollution Research, **23** (2016) 13754-13788
- ✓ Viswanatha Sharma Korada & Nor Hisham B. Hamid, Ed., *Engineering Applications of Nanotechnology From Energy to Drug Delivery*, Springer International Publishing, 2017,
- ✓ Amretashis Sengupta & Chandan Kumar Sarkar, Ed., *Introduction to Nano Basics to Nanoscience and Nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin, 2015,
- ✓ Karthiyayini Sridharan, Ed., *Emerging Trends of Nanotechnology in Environment and Sustainability A Review-Based Approach*, Springer, 2018,
- ✓ Kathleen Sellers, Christopher Mackay, Lynn L. Bergeson, Stephen R. Clough, Marilyn Hoyt, Julie Chen, Kim Henry & Jane Hamblen, Nanotechnology and the Environment, Taylor & Francis Group, CRC Press, 2009,

Los autores

M. Agustina Etchegoyen

Nació en Chascomús. Alcanzó el título de Licenciada en Química y Tecnología Ambiental de la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Actualmente es tesista doctoral desarrollando sus actividades de investigación en el Centro de Investigaciones de Medioambiente CIM-CONICET-UNLP y desde 2010 docente de la División Ciencias Ambientales-Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas. Participó como tutora de un Trabajo Final de la Licenciatura en Química y Tecnología Ambiental y como responsable y actual participante del Proyecto de Extensión "Abordaje de problemáticas derivadas del uso de plaguicidas desde el Espacio Multidisciplinario de Interacción Socioambiental -EMISA-". Fue representante estudiantil de la Comisión Específica de la Carrera Química y Tecnología Ambiental entre 2010-2013, Consejera Directiva estudiantil entre 2013-2015. Ha participado de diversos proyectos de Investigación y Extensión. Es autora y coautora de publicaciones científicas en revistas de difusión internacional, presentaciones orales en el marco de Congresos Nacionales y Latinoamericanos, seminarios y conferencias. Ha presentado más de 20 trabajos de investigación-extensión en reuniones científicas. Ha escrito en revistas de divulgación ambiental y recientemente participado en la escritura de un capítulo del libro "Agroecología, ambiente y salud".

Damián Marino

En 2005 egresó como Licenciado en Química (especialidad Química Orgánica) en la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) y en 2009 alcanzó el grado de Doctor de la mencionada Unidad Académica. Ha cumplido funciones docentes en la Facultad de Ciencias Exactas desde 2003. Actualmente es Profesor Asociado de Introducción a las Ciencias Ambientales para alumnos de la carrera de Licenciatura en Química y Tecnología Ambiental y responsable del dictado de la asignatura Química Ambiental para alumnos de la Licenciatura en Química. Colaboró en el dictado de la asignatura Fisicoquímica Ambiental en el segundo semestre. Actualmente se desempeña como Investigador Adjunto del CONICET. Ha publicado más de 30 trabajos de investigacion en revistas difusión nacional e internacional. Es responsable de proyectos de investigación financiados por la ANPCyT y la UNLP. Ha dirigido y codirigido más de 10 trabajos de licenciatura en la Facultad de Ciencias Exactas, dirige 5 tesis doctorales y codirige otra en la misma unidad académica. Ha sido miembro de comisiones del HCD de la Facultad de Ciencias Exactas, es miembro del Consejo Directivo del CIMA, se desempeñó como

representante en el Consejo Directivo (Latinoamérica), Vicepresidente y Presidente del Capítulo Argentino de la Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC).

Alberto L. Capparelli

Se recibió como Licenciado en Ciencias Químicas en1970 y alcanzó el grado de Doctor en Ciencias Químicas 1972, ambos otorgados por la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Todas sus actividades de docencia e investigación las desarrolló en el Departamento de Química (Facultad de Ciencias Exactas). Sus trabajos de investigación se centran en el campo de la Fisicoquímica en general, de la cinética química, fotoquimica y fotofísica en fase líquida en sistemas de interés biológico y ambiental. Ha publicado más de 95 trabajos de investigación en revistas con arbitraje internacional, dos libros, "Fisicoquímica Básica" y "Tópicos de Fisicoquímica", y, en colaboración con el Dr. A. Lagares (IBBM), un capítulo de libro "Conceptos generales de cinética química" en el texto "Cinética Enzimática", todos ellos publicados por EDULP (E-Book). Es autor de más de 100 comunicaciones científicas en reuniones nacionales e internacionales . Ha dictado más de 30 conferencias en universidades nacionales, extranjeras y reuniones científicas, y más 30 cursos de posgrado en su especialidad. Ha sido director de 15 proyectos de investigación nacionales y de cooperación internacional financiados por CONICET, ANPCyT, DAAD-SECyT, UNLP, Fundación Antorchas, PME (ANPCyT), entre otros. Ha dirigido 11 tesis doctorales, fue Asesor Científico de otros dos tesis del mismo nivel y director de 5 tesis de magister en el exterior, así como de investigadores de carrera del CONICET, CIC y dos becarios en el programa de la Third World Academy of Sciencies (TWAS). Actualmente dirige una tesis de doctorado y codirige otra de ese nivel. Fue Profesor Titular (Dedicación Exclusiva) en distintos cursos de Fisicoquímica y se desempeñó como Investigador Principal del CONICET hasta julio de 2015. Fue Coordinador Nacional en Ciencias Químicas en el marco del Programa FOMEC, SPU. Fue Coordinador por Argentina en la Comisión de Apoyo al Desarrollo de Ciencia y Tecnología de la RECyT-MERCOSUR hasta 2015. Fue miembro de la Comisión en Ciencias Químicas de la CIC y del CONICET. Actuó como Consejero Académico de la Facultad de Ciencias Exactas. Desde 2015 es Profesor Emérito de la UNLP. Ha cumplido funciones como evaluador de proyectos de investigación ingreso y promoción a carrera del investigador, de becarios, del CONICET, ANPCyT, PEDECIBA (Uruguay) y de profesores en Fisicoquímica en el país y el exterior y de más de 30 tesis de doctorado y de 11 tesis de magister en el país y el exterior.

En 2012 fue distinguido con el Premio Hans J. Schumacher a la trayectoria en el campo de la Fisicoquímica otorgado por la Asociación Química Argentina.

Entre 2003 y 2009 fue Vicedirector del Instituto de Investigaciones Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Actualmente es Vicepresidente de la Asociación Química Argentina.

Libros de Cátedra

Etchegoyen, M. Agustina
Tópicos de química y fisicoquímica ambiental / M. Agustina Etchegoyen ; Damián Marino ; Alberto L. Capparelli . - 1a ed . - La Plata : Universidad Nacional de La Plata ; La Plata : EDULP, 2020.
Libro digital, PDF - (Libros de cátedra)

Archivo Digital: descarga
ISBN 978-950-34-1879-6

1. Química Ambiental. 2. Agua. 3. Atmósfera. I. Marino, Damián. II. Capparelli, Alberto L. III. Título.
CDD 541.04

Diseño de tapa: Dirección de Comunicación Visual de la UNLP

Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata
48 N.º 551-599 / La Plata B1900AMX / Buenos Aires, Argentina
+54 221 644 7150
edulp.editorial@gmail.com
www.editorial.unlp.edu.ar

Edulp integra la Red de Editoriales Universitarias Nacionales (REUN)

Primera edición, 2020
ISBN 978-950-34-1879-6

e exactas

edulp EDITORIAL DE LA UNLP

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA